Weitere Untersuchungen an Sauerstoffradikalen (Aroxylen)

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

WALTER ECKART SCHMIDHUBER
aus Tübingen

1960

6621

Weitere Untersuchungen an Sauerstoffradikalen (Aroxylen)

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard - Karls - Universität

zu Tübingen

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

vorgelegt von

Walter Eckart Schmidhuber

aus Tübingen

1960

8322/60

Tag der mündlichen Prüfung: 27.7.1960
Dekan: Prof.Dr.W.v.Engelhardt
1.Berichterstatter: Prof.Dr.E.Müller
2.Berichterstatter: Prof.Dr.W.Hückel

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof.Dr. Eugen M ü l l e r

möchte ich recht herzlich danken für das ausserordentliche Wohlwollen und die vielfache Unterstützung, die er mir bei der Durchführung dieser Arbeit zukommen liess.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549610_0010

Inhalt

A. Theoretischer Teil — Seite

I. Einleitung 11

II. Herstellung des 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1)

1. Herstellung des 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenols-(1)

a) durch thermische Zersetzung des 4-Hydroxy-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) 17

b) durch thermische Zersetzung des Bis-[1.3.5-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)-]-1-peroxyds 20

c) aus 2.6-Di-tert.-butyl-hydrochinon-(1.4) . . . 21

2. Dehydrierung des 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenols-(1) zum 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) 23

III. Physikalische Eigenschaften des 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1)

1. Infrarotspektroskopische Untersuchung 27

2. Magnetisches Verhalten 28

3. Paramagnetische Elektronenresonanz-(EPR)-Untersuchung 29

IV. Chemisches Verhalten des 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1)

1. Reduktion

a) mit Jodwasserstoff 30

b) mit nascierendem Wasserstoff 30

c) mit Hydrochinon 31

d) mit Ascorbinsäure 32

e) mit Hydrazobenzol 33

2. Oxydation mit Sauerstoff 33

3. Disproportionierung mit Salzsäure 35

4. Umsetzung mit Phenolen und Thiophenol

a) sterisch gehinderte Phenole (Aroxylbildung) . 37

b) sterisch ungehinderte Phenole (Chinol-ätherbildung) 39

c) Thiophenol 45

5. Reaktion mit Diazomethan 46

6. Inhibitorwirkung bei der Polymerisation des Styrols 48

V. Konstitution des 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) 51

VI. Beiträge zum chemischen Verhalten des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyls-(1)

1. Allgemeines 59

2. Umsetzung mit Thiolen (Thiochinolätherbildung)

a) Herstellung 59

b) Infrarotspektren 62

c) Konstitution 65

3. Umsetzung mit einigen aromatischen Hydroxy-verbindungen

a) Phenol 70

b) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd . . . 73

4. Umsetzung mit enolisationsfähigen Verbindungen

a) Ascorbinsäure 77

b) Acetessigester 78

5. Umsetzung mit H-aciden Verbindungen

a) Weinsäure 79

b) Acetylen 80

6. Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid 81

7. Umsetzung mit Phenylhydrazin und einigen Aminen 82

8. Umsetzung mit aliphatischen Diazoverbindungen

a) Diazomethan 84

b) Phenyldiazomethan 90

c) zum Reaktionsmechanismus 92

VII. Magnetische Messungen an freien Radikalen

1. Zur Methodik 95

2. Messergebnisse

a) Lösungsmittel 98

b) 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl-(1),
4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1),
4-Phenyl-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) . . 99

c) 2.4.6-Tri-phenyl-phenoxyl-(1) 102

d) Semichinone 105

e) mehrkernige Aroxyle 105

f) Chinoläther-Acetat 107

g) Tetra-phenyl-p-xylylen-4.4'-bis-[2.6-di-
tert.-butyl-phenoxyl-(1)] 107

h) Di-p-anisyl-stickoxyd 108

i) Benzanthronyl-Natrium 109

VIII. Zusammenfassung 111

B. Experimenteller Teil

I. Allgemeines 112

II. Herstellung des 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenols-(1)

1. durch thermische Zersetzung des 4-Hydroxy-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) 113

2. durch thermische Zersetzung des Bis-[1.3.5-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)-]-1-peroxyds 114

3. aus 2.6-Di-tert.-butyl-hydrochinon-(1.4) . . 115

III. Herstellung des 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) 115

IV. Reaktionen des 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1)

1. Reduktion

a) mit Jodwasserstoff. 116

b) mit nascierendem Wasserstoff 117

c) mit Hydrochinon 117

d) mit Ascorbinsäure 118

e) mit Hydrazobenzol 119

2. Oxydation mit Sauerstoff 119

3. Disproportionierung mit Salzsäure

a) Bestimmung des 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenols-(1) 120

b) Bestimmung des 2.6-Di-tert.-butyl-benzochinons-(1.4) 121

4. Umsetzung mit Phenolen und Thiophenol

a) Herstellung des 4-[4-Methoxy-2.5-di-tert.-butyl-phenoxy-(1)-]-4-tert.-butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) 121

b) Herstellung des 4-[ß-Naphthoxy-]-4-tert.-butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) 122

c) Umsetzung mit Thiophenol 123

5. Reaktion mit Diazomethan 123

6. Inhibitorwirkung bei der Polymerisation des Styrols 124

V. Reaktionen des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyls-(1)

1. Umsetzung mit Thiolen

a) Herstellung der Thiole 124

b) Herstellung der Thiochinoläther 125

c) Herstellung eines Thiochinoläthers aus 4-Brom-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) und Natriumthiophenolat 127

d) Thermische Zersetzung eines Thiochinoläthers . 127

2. Umsetzung mit 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd 128

3. Umsetzung mit Ascorbinsäure 129

4. Umsetzung mit Phenylhydrazin 130

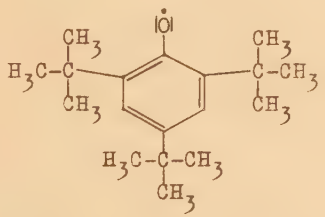
5. Umsetzung mit Diazomethan 131

A. Theoretischer Teil

I. Einleitung

Nach der Entdeckung des ersten freien, organischen Radikals, des Triphenylmethyls, im Jahre 1900 durch M.Gomberg[1] wurde eine ganze Anzahl von Kohlenstoff- und Stickstoffradikalen in der Literatur beschrieben[2].

Auf der Suche nach Verbindungen mit dem Sauerstoffatom als Träger der Radikalfunktion konnten R.Pummerer[3] und St.Goldschmidt[4] bei der Dehydrierung von Phenolen, Naphtholen und Phenanthrolen das intermediäre Auftreten von Sauerstoffradikalen zwar wahrscheinlich machen, doch konnten sie deren tatsächliche Existenz nicht beweisen. Dies gelang erst im Jahre 1953 E.Müller und K.Ley durch Isolierung des ersten stabilen Sauerstoffradikals, des blauen 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyls-(1)[5]:



Das Auftreten tiefgefärbter Lösungen bei der Dehydrierung von 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol-(1) wurde etwa gleich-

---

1) M.Gomberg, Ber.dtsch.chem.Ges.33,3150(1900).

2) Vgl.z.B. W.Schlenk, Liebigs Ann.Chem.372,1(1910); H.Wieland, Ber.dtsch.chem.Ges.47,2111(1944); St.Goldschmidt, Ber.dtsch.chem.Ges.55,628(1922); über Kohlenstoffbiradikale s. E.Müller, Fortschr.chem.Forsch.1,339 (1949); Angew.Chem.64,237(1952).

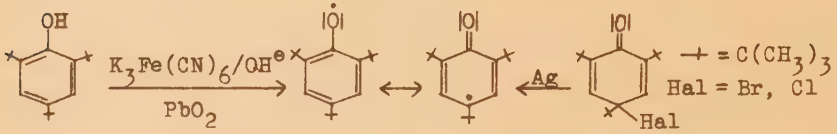
3) R.Pummerer,Z.angew.Chem.26,549(1913).

4) St.Goldschmidt, Ber.dtsch.chem.Ges.55,3194(1922).

zeitig von C.D.Cook und R.C.Woodworth[6] beobachtet. Genaue Untersuchungen, insbesondere einen einwandfreien Nachweis der Radikalstruktur des gebildeten "blauen Stoffes" führten diese Autoren jedoch nicht durch.

Die Radikalnatur der blauen Verbindung konnte im Chemischen Institut Tübingen durch magnetische Messungen und später auch durch die Elektronen-Resonanz-Absorptions-(EPR)-Methode eindeutig sichergestellt werden[7]. Der Radikalgehalt beträgt sowohl im gelösten als auch im festen Zustand annähernd 100 % (vgl.dazu unter VII,2). Die Wahl des Stoffs erfolgte vor allem nach Gesichtspunkten der sterischen Verhältnisse am Sauerstoffatom. Die grossen, raumerfüllenden tert.-Butylgruppen sollten die Dimerisierung des einmal gebildeten Radikals verhindern.

Die Herstellung des "blauen Radikals" gelingt auf zwei Wegen, die zunächst grundsätzlich verschieden erscheinen:



Entweder dehydriert man das aromatische Phenol, oder man enthalogeniert die chinoide Halogenverbindung[8], wobei in jedem Fall das gleiche Radikal entsteht. Auch dessen Reak-

---

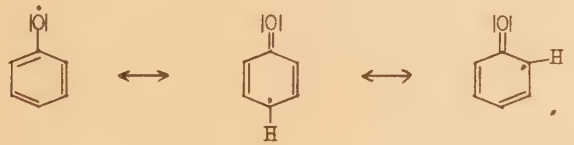
5) E.Müller u. K.Ley, Über ein stabiles Sauerstoffradikal, das 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl-(1), I.Mitteil., Chem.Ber.87,922(1954).

6) C.D.Cook, J.org.Chemistry 18,261(1953); C.D.Cook u. R.C.Woodworth, J.Amer.chem.Soc.75,6242(1953).

7) E.Müller, K.Ley, K.Scheffler u. R.Mayer, X.Mitteil., Chem.Ber.91,2682(1958).

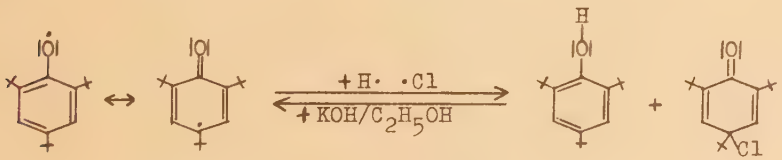
8) E.Müller, K.Ley u. W.Kiedaisch, II.Mitteil., Chem.Ber. 87,1605(1954).

tionsweise ist doppelter Art. Während mit Sauerstoff, Chlor und Brom chinoide Verbindungen entstehen, bildet sich mit Wasserstoff oder Alkalimetallen das aromatische Phenol bzw. Phenolat. Offensichtlich liegt hier eine Mesomerie zwischen Aroxyl- und γ-Ketomethylform des Radikals vor. Dies steht im Einklang mit der Auffassung von R.Pummerer, der von einer "Tautomerie" der Sauerstoffradikale spricht[9]:



Aroxyl γ-Ketomethyl α-Ketomethyl

Die Mesomerie des blauen Radikals zwischen aromatischem und chinoidem Zustand zeigt sich besonders eindrucksvoll bei der Reaktion mit wässriger Salzsäure oder Chlorwasserstoffgas[10]:



Aus dem Radikal entstehen nebeneinander das aromatische Phenol und die entsprechende chinoide Chlorverbindung. Es tritt also der Wasserstoff der HCl-Molekel zum radikalischen Sauerstoff der Aroxylform, während das Chloratom die "Radikalstelle" im chinoiden Kern der γ-Ketomethylform absättigt.

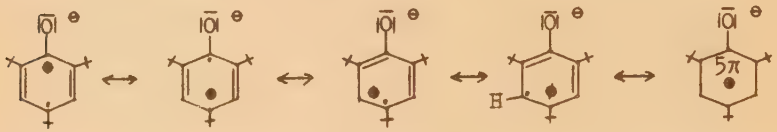
---

9) R.Pummerer, Ber.dtsch.chem.Ges. 47, 1472 (1914); Chemiker-Ztg. 1913, 1158; vgl. dazu E.Müller, Angew.Chem. 65, 315 (1953); G.Wittig u. B.Fartmann, Liebigs Ann.Chem. 554, 213 (1943).

10) E.Müller, K.Ley u. W.Kiedaisch, IV.Mitteil., Chem.Ber. 88, 1819 (1955).

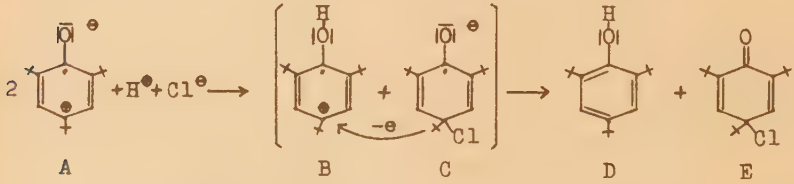
Diese Anlagerung von HCl lässt sich durch Einwirkung alkoholischer Lauge wieder rückgängig machen. Es bildet sich erneut das blaue Radikal.

Für die Struktur des Radikals wurden weitere, polare Formulierungen, die annähernd Aroxyl- und Ketomethylform in sich vereinigen, vorgeschlagen[5,8,10]:



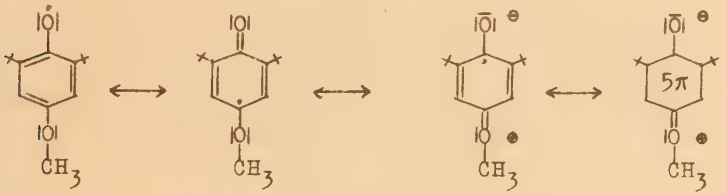
Die Beteiligung derartiger Grenzzustände an der Mesomerie des"Aroxyls" konnte tatsächlich durch EPR-Untersuchungen bestätigt werden[7]. Die Verbindung ist also weder ein reines Sauerstoffradikal noch ein reines Kohlenstoffradikal. Obwohl nur kompliziertere mesomere Formulierungen ein annähernd zutreffendes Bild vom Bindungszustand der Aroxyle geben, soll diese Bezeichnung in vereinfachender Schreib- und Sprechweise für derartige Radikale beibehalten werden.

Mit einer solchen polaren, mesomeren Formel lässt sich der Primärvorgang der Disproportionierungsreaktion mit Salzsäure oder Chlorwasserstoff auch ionisch-radikalisch deuten. Diese ionische Formulierung erscheint zumindest bei Anwesenheit wässriger Salzsäure nicht unwahrscheinlich:

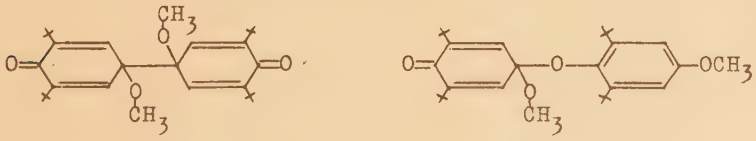


Nach der Anlagerung des Protons und des Chloranions an das Radikal A stabilisiert sich das radikalisch-ionische Zwischenprodukt durch Übergang eines Elektrons von C auf B (monovalente Oxydation bzw. Reduktion) unter Bildung des vollaromatischen (substituierten) Phenols D und des vollchinoiden 4-Chlorderivats E.

Um weitere Erfahrungen an Sauerstoffradikalen zu sammeln, wurde das 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1), das "rote Aroxyl"[11] hergestellt:



Die Methoxygruppe in Parastellung zum "radikalischen Sauerstoff" erlaubt zusätzliche mesomere Formulierungen. Diese zusätzliche Mesomeriemöglichkeit lässt eine gegenüber dem blauen Aroxyl erhöhte Stabilität dieses Radikals auch im festen Zustand erwarten. Der magnetisch gemessene Radikalgehalt der festen Verbindung beträgt jedoch nur 27 % bei Zimmertemperatur. Zur Erklärung dieses überraschenden Befunds muss man eine weitgehende Dimerisation im festen Zustand annehmen. Während früher diese Dimerisation als eine, durch die Winkelung am Sauerstoffatom der 4-ständigen Alkoxygruppe möglich erscheinende C-C-Verknüpfung zweier Ketomethyle diskutiert wurde (Formel a)[11], neigt man heute zu der Annahme einer Chinolätherstruktur (b) (s.dazu IV,4b):



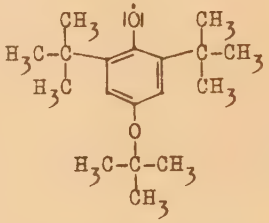
a b

Wie die Erfahrungen an den ersten beiden Aroxylen zeigen, sind für die Existenz monomerer, freier Sauerstoffra-

---

11) E.Müller u. K.Ley, III.Mitteil., Chem.Ber. 88, 601 (1955).

dikale die sterische Hinderung und zusätzliche innere Mesomeriemöglichkeiten von entscheidender Bedeutung. Diese Ergebnisse haben zur Wahl des 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butylphenols-(1) bzw. des daraus durch Dehydrierung entstehenden Radikals als drittem Studienobjekt der Arbeit auf dem Aroxylgebiet geführt:



Bei diesem Stoff war zu erwarten, dass infolge der grösseren Raumerfüllung der tert.-Butylgruppe und der zusätzlichen Mesomeriestabilisierung am 4-ständigen Sauerstoffatom ein noch stabileres Aroxyl als das "blaue und rote" entsteht.

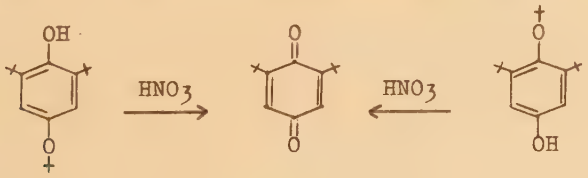
In der vorliegenden Arbeit werden die Herstellung und die Eigenschaften des 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butylphenoxyls-(1) sowie die chemischen Reaktionsweisen dieses und des blauen Radikals gegenüber den verschiedensten Reagenzien beschrieben und miteinander verglichen. Auch das Verhalten dieser beiden Aroxyle sowie einiger anderer Kohlenstoff- und Stickstoffradikale im inhomogenen Magnetfeld wurde geprüft, worüber in einem besonderen Abschnitt berichtet wird.

II. Herstellung des 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) (II)

1. Herstellung des 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenols-(1) (I)

a) durch thermische Zersetzung des 4-Hydroxy-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) [11]

Bei der thermischen Zersetzung dieses Chinols, die bei etwa 250° eintritt, und anschliessender Destillation erhält man einen farblosen Stoff vom Schmelzpunkt 99-100°. Er erweist sich als Zerewitinoff-aktiv und besitzt nach Analyse und Molgewichtsbestimmung die Summenformel $C_{18}H_{30}O_2$. Die Oxydation mit Salpetersäure führt zum 2.6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) [11], sodass die Verbindung als Phenol mit der Struktur Ia oder Ib angesehen werden kann:



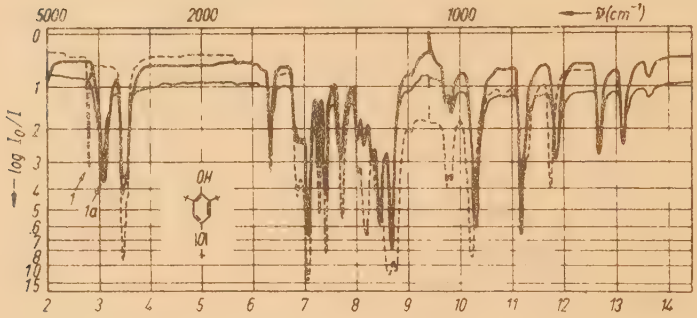
Ia Ib

Das in Tetrachlorkohlenstoff gemessene Infrarotspektrum zeigt eine scharfe phenolische OH-Bande bei 3570/cm (2.8μ) (1) (s.Abbild.1, S.18). Dieser Befund deutet darauf hin, dass die Hydroxygruppe stark sterisch gehindert ist, sich also zwischen den beiden tert.-Butylgruppen befindet (Formel Ia) [12].

---

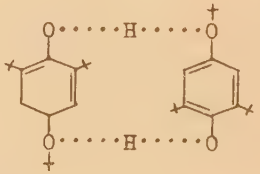
12) Vgl. dazu W.C.Sears u. L.J.Kitchen, J.Amer.chem.Soc. 71, 4110 (1949).

Bei der Messung in Kaliumbromid verschiebt sich diese Bande nach 3180/cm (3.15μ) (1a).



Abbild.1
IR-Spektrum des Phenols I
--- in CCl_4 —— in KBr

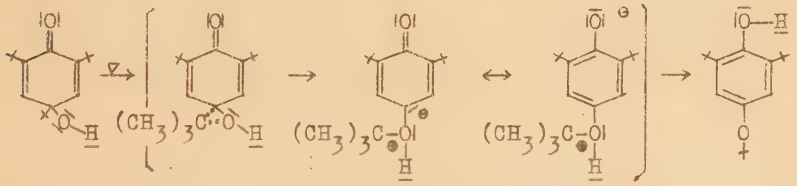
Diese Verschiebung nach kleinerer Frequenz deutet auf eine geringere sterische Hinderung der OH-Gruppe. Vielleicht liegt hier, begünstigt durch den hohen Druck bei der Herstellung der Kaliumbromidpresslinge , eine gewisse Assoziation der Phenolmolekeln vor, sodass die phenolischen Wasserstoffatome Brückenbindungen mit den Sauerstoffatomen der Äthergruppen ausbilden können:



Mit dieser Annahme würde auch die beobachtete gleichzeitige Verbreiterung der Bande in Einklang stehen. Jedenfalls wird diese Erscheinung beim Lösen sofort aufgehoben, und das in Tetrachlorkohlenstoff gemessene IR-Spektrum zeigt die OH-

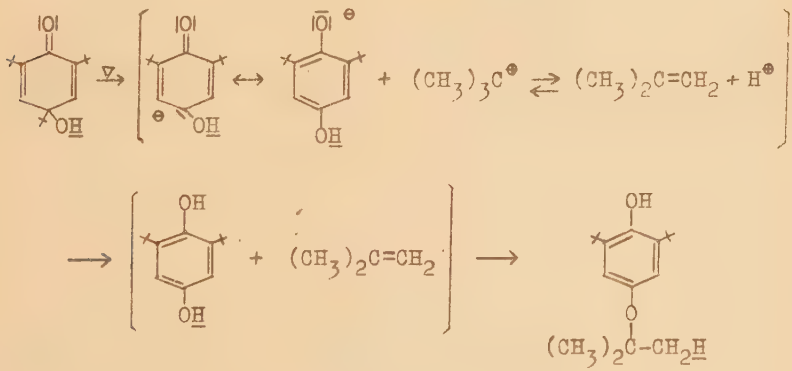
Bande wie bei anderen, in gleicher Weise sterisch gehinderten Phenolen scharf ausgeprägt und höherfrequent.

Da dem Phenol I nach analytischen und spektroskopischen Befunden die Struktur Ia zukommt, kann man für seine Bildung durch thermische Zersetzung des Chinols folgenden Reaktionsmechanismus annehmen:



Die 4-ständige tert.-Butylgruppe lagert sich unter intermediärer Ausbildung eines Dreirings im "Übergangszustand" an den Sauerstoff. Unter Aromatisierung und Protonenwanderung bildet sich dann das Phenol I.

Man kann sich jedoch auch noch einen etwas anderen Reaktionsablauf denken:



Die tert.-Butylgruppe spaltet sich als Kation ab. Das entstehende Anion lagert sich zum Phenolation um, und das tert.-Butylkation stabilisiert sich durch Abspaltung eines Protons zu Isobutylen. Der letzte Schritt, der zur Bildung

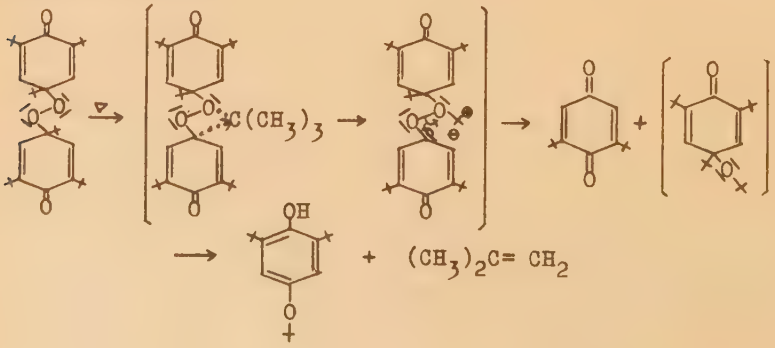
des Phenols I führt, wäre dann eine Verätherung der sterisch ungehinderten Hydroxygruppe mit Isobutylen (s. dazu unter c).

Eine Entscheidung zugunsten des einen oder anderen Reaktionsmechanismus könnte z.B. mit Hilfe eines deuterierten Chinols getroffen werden. Im ersten Fall müsste sich das Deuterium in der Hydroxygruppe, im zweiten Fall dagegen in der am Sauerstoff befindlichen tert.-Butylgruppe wiederfinden. Versuche dieser Art wurden von mir nicht ausgeführt, sodass die Frage des Bildungsmechanismus unentschieden bleiben muss.

b) durch thermische Zersetzung des Bis-[1.3.5-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)-]-1-peroxyds [5]

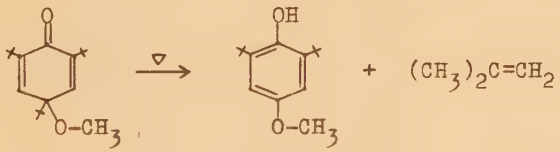
Die thermische Zersetzung dieses Peroxyds liefert bei der anschliessenden Destillation neben Isobutylengas ein gelbrotes Öl. In diesem Öl sind 2.6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) und das Phenol I enthalten. Bei der Oxydation dieses in Benzol gelösten Öls mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung bildet sich das Radikal (s.unter 2.), das nach Überführung in das entsprechende Peroxyd (s. unter IV,2) vom mitentstandenen 2.6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) abgetrennt werden kann.

Für die Entstehung des Phenols I wird folgender Mechanismus angenommen:



Die 4-ständige tert.-Butylgruppe der einen Molekelhälfte des in der Überschrift genannten Peroxyds lagert sich nach Abspaltung als Kation an ein freies Elektronenpaar des Peroxydsauerstoffatoms der anderen Molekelhälfte. Das hierbei entstehende"Zwitterion" spaltet sich anschliessend durch Elektronenwanderung in 2.6-Di-tert.-butyl-benzochinon und in einen Chinoläther. Dieser ist instabil und zerfällt in Phenol I und Isobutylen.

Die Bildung des Phenols I aus dem intermediär auftretenden Chinoläther entspricht der Bildung des 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butyl-phenols-(1) (B), der Vorstufe des roten Radikals aus dem entsprechenden (stabilen) Chinoläther (A)[11]:



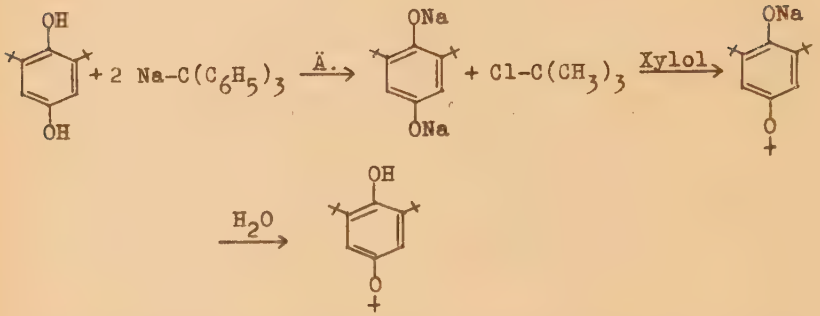
A B

Zwischen beiden Spaltungsreaktionen besteht jedoch der Unterschied, dass aus dem Chinoläther A erst beim Erhitzen unter Bildung des monomethylierten Hydrochinonderivats B Isobutylen abgespalten wird.

c) aus 2.6-Di-tert.-butyl-hydrochinon-(1.4) [11]

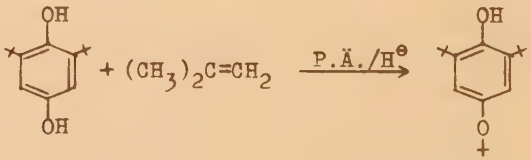
Zur weiteren Sicherung der Struktur des Phenols I wurde versucht, dieses aus der Dinatriumverbindung des 2.6-Di-tert.-butyl-hydrochinons-(1.4) durch Umsetzung mit

tert.-Butylchlorid in Xylol zu synthetisieren:



Die Aufarbeitung ergab aber nach der Hydrolyse des Phenolats nur einige Tropfen gelbes, dünnflüssiges Öl.

Der endgültige Beweis für die aus den bisher geschilderten Befunden angenommene Struktur Ia des Phenols I gelang jedoch auf folgendem Wege. Lässt man auf das in Petroläther gelöste 2.6-Di-tert.-butyl-hydrochinon kondensiertes und mit Petroläther verdünntes Isobutylen in Gegenwart einer katalytischen Menge Schwefelsäure einwirken, so bildet sich durch Verätherung nur einer Hydroxygruppe des 2.6-Di-tert.-butyl-hydrochinons-(1.4) in einfacher Reaktion das Phenol I [13]:



Die sterischen Verhältnisse im 2.6-Di-tert.-butyl-hydrochinon-(1.4) lassen mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit darauf schliessen, dass nicht die sterisch gehinderte, sondern die freie Hydroxygruppe in 4-Stellung verätherт wird.

---

13) Vgl. dazu B.R.Stevens, J.org.Chemistry 20, 1232 (1955); R.Stroh, R.Seydel u. W.Hahn, Angew.Chem. 69, 699 (1957).

2. Dehydrierung des 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenols-(1) (I) zum 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) (II) [14,15]

Wenn man eine Lösung des in Äther oder Benzol gelösten 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenols-(1) mit Blei-(IV)-oxyd oder einer wässrig-alkalischen Lösung von Kaliumhexacyanoferrat-(III) dehydriert, so färbt sich das organische Solvens sofort tief violettrot. Nach Abtrennen der wässrigen Oxydationsschicht erhält man beim Abdestillieren des Lösungsmittels schwach gelbliche Kristalle, die nach einmaligem Umlösen aus reinem Petroläther farblos werden.

Da diese Substanz wie auch die roten Lösungen sauerstoffempfindlich sind, müssen alle Versuche unter Reinststickstoff vorgenommen werden. Sehr empfehlenswert und bequem ist die Verwendung des von E.Müller und F.Teschner angegebenen Doppelschlenkrohrs[16].

Die erhaltenen farblosen Kristalle werden beim Erwärmen auf etwa 85° rot und schmelzen (nach zweimaligem Umkristallisieren) von 95-98°. Die tiefrote Schmelze erstarrt beim Abkühlen wieder, doch bleibt die gleichzeitige Farbaufhellung bei hell rosarot stehen.

---

14) Bereits veröffentl.: E.Müller, K.Ley u. W.Schmidhuber, VI.Mitteil., Chem.Ber. 89, 1738 (1956).

15) Vgl. dazu C.D.Cook, D.A.Kuhn u. P.Fianu, J.Amer.chem.Soc. 78, 2002 (1956); die Autoren beschreiben u.a. kurz das 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1), nicht aber einen Versuch der Isolierung des Radikals oder Probleme seiner Konstitution. Für das Peroxyd (s.IV,2) geben sie den Schmp. 109-109.5° an. Ferner werden die Oxydationspotentiale des 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyls und des Diphenochinons miteinander verglichen.

16) E.Müller u. F.Teschner, Liebigs Ann.Chem. 525, 1 (1936).

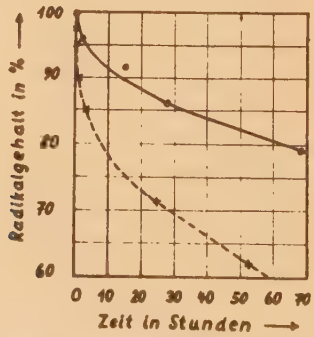
Die neue Verbindung II zeichnet sich durch ihr hervorragendes Kristallisationsvermögen aus. Bei vorsichtigem Arbeiten werden farblos-durchsichtige, monoklin-prismatische Kristalle von über 0.5 cm Länge erhalten[17] (s.Abbild.2,S.25).

Kommen die Kristalle mit Spuren von Lösungsmitteldampf (z.B. von Äther oder Benzol) in Berührung, so färben sie sich sofort tief violettrot.

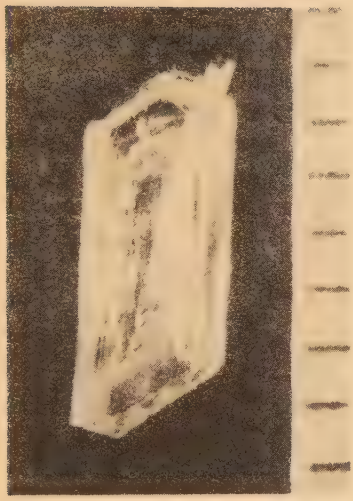
Im folgenden wird die feste, farblose Substanz mit II, der Lösungszustand von II mit IIa bezeichnet ("violettrotes Radikal").

Wie bereits erwähnt, wirkt Sauerstoff auf II und IIa ein. Bringt man Kristalle von II an die Luft, so verfärben sie sich im Verlauf einiger Stunden an der Oberfläche gelblich. Im Innern jedoch bleibt die Substanz unverändert erhalten. Unter Stickstoff oder im Vakuum eingeschmolzen bleibt sie wochenlang ohne wesentliche Veränderung. Bei den Radikallösungen dagegen, auch wenn sie unter Stickstoff stehen, tritt stets eine gewisse Zersetzung im Laufe der Zeit ein, doch bleibt die rote Farbe monatelang bestehen.

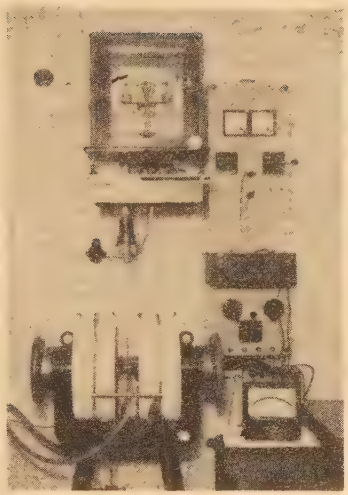
Die Abbild.3 zeigt die Lebensdauer des violettroten Radikals(IIa) im Vergleich zum blauen Aroxyl. (Zur Bestimmung des Gehalts an freiem Radikal mittels der jodometrischen Methode s. unter IV,1a)



Abbild.3. Zersetzung der Radikale in Lösung bei 25°
o——o IIa, x---x blaues Radikal, gelöst[8]



Abbild.2. Kristall von II
(Die Striche des Massstabs
besitzen 1 mm Abstand)



Abbild.20. Magnetwaage
(Gouysche Methode)

Abbild.11.
IIa in der Aroxylform

Abbild.12.
IIa in der γ-Ketomethylform

(Die Radikalstelle ist mit einem weissen Punkt gekennzeichnet)

Die Zersetzung geht im vorliegenden Fall erheblich langsamer vor sich als beim 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl-(1).

Für IIa folgt aus der Analyse von II und der Molgewichtsbestimmung von IIa die Summenformel $C_{18}H_{29}O_2$. Die Verbindung ist also ein Monodehydroprodukt des Phenols I.

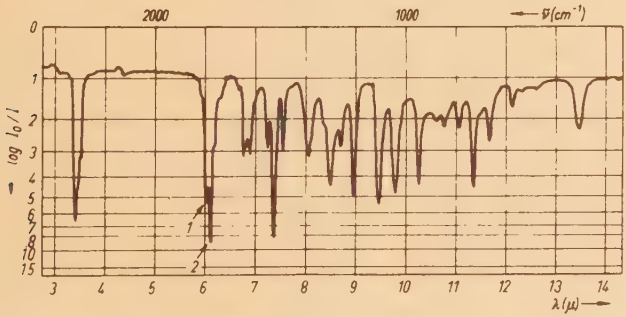
---

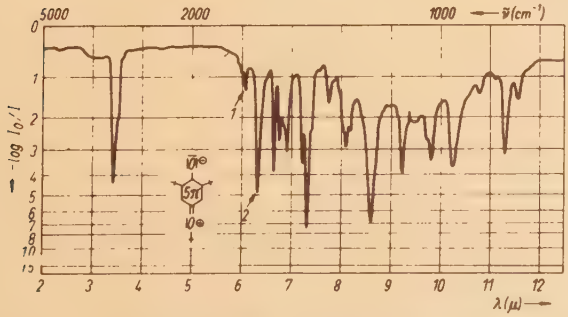
17) Die kristallographische Beurteilung wurde dankenwerterweise von Herrn Prof.Dr.R.Mosebach, Tübingen-Giessen, vorgenommen.

III. Physikalische Eigenschaften des 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1)

1. Infrarotspektroskopische Untersuchung

Da das Radikal im festen und gelösten Zustand ganz verschiedene Farbe zeigt, war zu erwarten, dass auch die IR-Spektren der festen und gelösten Substanz verschieden sein würden. In der Tat unterscheidet sich das Spektrum von II (gemessen in Kaliumbromid) sehr deutlich von dem des gelösten Stoffs IIa (gemessen in Tetrachlorkohlenstoff unter Stickstoff).





Abbild.4. IR-Spektrum von II, gemessen in KBr

Abbild.5. IR-Spektrum von IIa, gem. in CCl_4 unter Stickstoff

Bei II tritt bei 1655/cm (6.04μ) (1) und 1635/cm(6.12μ)(2) die den chinoiden Zustand anzeigende Doppelbande auf[18], die auch beim Peroxyd von IIa gefunden wird (s. unter IV,2). Diese Doppelbande tritt bei IIa stark zurück. Es erscheint dafür bei 1580/cm (6.33μ) (2) eine ausgeprägte Bande, die in diesem Bereich sowohl beim blauen Aroxyl[5] als auch beim roten[11] gefunden wurde. Sie könnte vielleicht einer C-$\overline{\underline{O}}^{\bullet}$- oder C-$\underline{\overline{O}}\cdot$ -Radikalschwingung zugeordnet werden.

Weder II noch IIa zeigen die für sterisch gehinderte Phenole charakteristische Bande bei etwa 3570/cm (2.8μ) (vgl. IR-Spektrum des Phenols I, Abbild.1,S.18)[12].

2. Magnetisches Verhalten

Die Messung der magnetischen Susceptibilität erfolgt nach der Gouyschen Methode[19,20].

Eine 5.5-proz. Lösung in Benzol weist einen Paramagnetismuswert auf, der für IIa (innerhalb des Fehlerbereichs von 8 %) einen Radikalgehalt von 100 % erkennen lässt (s. die genauen Messwerte unter VII,2).

Die farblose, feste Substanz II dagegen ist diamagnetisch. So äussert sich die tiefgreifende Änderung, die sich an II unter dem Einfluss des Lösungsmittels vollzieht, auch im magnetischen Verhalten.

Der Messwert des diamagnetischen Phenols I steht im Einklang mit der Berechnung nach Pascal[20,21].

---

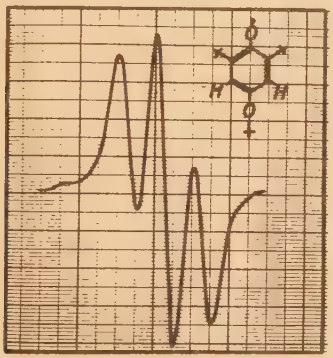
18) Vgl. dazu L.E.Forman u. W.C.Sears, J.Amer.chem.Soc. 76, 4977 (1954); H.E.Albert u. W.C.Sears, ebenda 76, 4979 (1954); T.W.Campbell u. G.M.Coppinger, ebenda 74, 1469 (1952); H.Hoyer u. G.Schmidutz, Mh.Chem. 84, 1167 (1955); G.M.Coppinger, J.Amer.chem.Soc. 79, 2758 (1957).

19) L.C.Gouy, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 109, 935 (1889).

3. Paramagnetische Elektronenresonanz-(EPR)-Untersuchung

Zur Untersuchung der Radikalnatur von IIa wurde auch die EPR-Methode herangezogen[22].

Die Abbild.6 zeigt die Messkurve einer 10^{-3}molaren (ca. 0.03 proz.) Lösung von II in Benzol.



Abbild.6. EPR-Spektrum von IIa, gemessen in 10^{-3}mol. Benzollösung

Die Absorptionskurve, die ihr zugrunde liegt, weist drei Komponenten auf, die im Intensitätsverhältnis 1:2:1 stehen[7]. Beim Verdünnen der Radikallösung auf 10^{-4} bzw. 10^{-5}mol. erfolgt keine weitere messbare Aufspaltung. Die Auswertung dieser Befunde hinsichtlich ihrer Bedeutung für die Konstitution des Radikals erfolgt unter V.

---

20) Vgl. dazu Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4.Aufl., Bd.III/2, S.935, 964, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

21) Literaturzusammenstellung bei P.W.Selwood, Magnetochemistry, S.51, Interscience Publ.Inc., New York 1943.

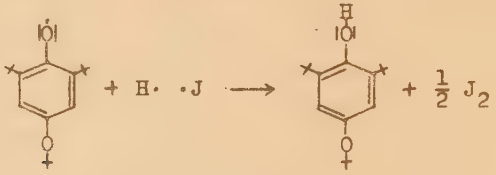
22) Vgl. dazu z.B. I.E.Wertz, Chem.Reviews 55, 829 (1955).

IV. Chemisches Verhalten des 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) (IIa)

1. Reduktion

a) mit Jodwasserstoff

Die violettrote Lösung des Radikals IIa in Benzol oder Äther macht aus einer Lösung von Natriumjodid in Eisessig augenblicklich Jod frei, das wie üblich bestimmt wird:



IIa I

Aus der mit Natriumthiosulfat austitrierten Lösung lässt sich das Phenol I in nahezu quantitativer Ausbeute wieder zurückgewinnen.

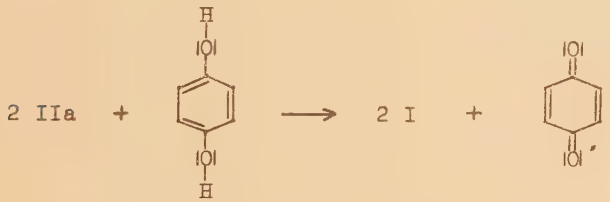
Diese Reaktion dient zur schnellen und genauen Gehaltsbestimmung von IIa. Frisch hergestellte Lösungen zeigen stets einen Radikalgehalt von 96-100 %.

b) mit nascierendem Wasserstoff

Die Lösung von IIa in Cyclohexan nimmt bei der katalytischen Hydrierung im Verlauf einiger Minuten die der quantitativen Bildung des Phenols I entsprechende Menge Wasserstoff auf. Auch in Äther als Lösungsmittel gelingt die Reaktion. Aus den hydrierten, entfärbten Lösungen lässt sich auch hier das Phenol I in nahezu quantitativer Ausbeute wieder isolieren.

c) mit Hydrochinon

Gibt man zu der violettroten Radikallösung (IIa) langsam eine Hydrochinonlösung, so entfärbt sich die Mischung allmählich. Der Endpunkt der wie eine Titration ausführbaren Reaktion ist erreicht, wenn etwa 65 % (62.5; 66; 63.5 %) der nach dem Ansatz



berechneten Menge Hydrochinon zugesetzt sind. Das entspricht dem Molverhältnis von Radikal zu Hydrochinon wie 3:1. Die Reaktion verläuft also weder wie eine einfache Reduktion, die (wie beim roten Aroxyl[11]) quantitativ zum Phenol I führt (s. dazu unter a,b,d,e), noch nach dem Schema der Chinoläther-bildung, die pro Mol Hydrochinon 4 Mol IIa erfordern würde (vgl. dazu unter IV,4b).

In der Reaktionslösung lässt sich neben Phenol I das Benzochinon-(1.4) in geringer Menge nachweisen. Der Mechanismus und das Hauptprodukt der Umsetzung sind jedoch noch unbekannt. Es dürfte sich um die Bildung höhermolekularer Stoffe handeln, wie sie auch bei der Umsetzung von Aroxylen mit gewöhnlichem Phenol und α-Naphthol vermutet werden (s. dazu unter VI,3a)[23,24].

---

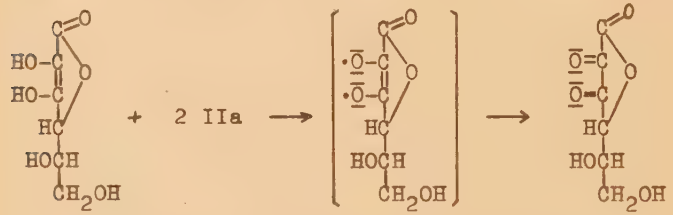
23) Mündliche Mitteil. von K.Schurr.

24) E.Müller, K.Ley u. G.Schlechte, VIII.Mitteil., Chem. Ber. 90, 2660 (1957).

d) mit Ascorbinsäure

Die Lösung von IIa in Äther wird durch Zusatz von Ascorbinsäure, gelöst in Methanol, ebenfalls entfärbt, doch ist die Reaktion viel langsamer als bei der Umsetzung mit Hydrochinon. Durch Verwendung von Benzol als Lösungsmittel für II wird sie zwar merklich beschleunigt, aber die Werte des Ascorbinsäureverbrauchs streuen trotzdem.

Aus der entfärbten Reaktionslösung kann das Phenol I in der dem eingesetzten Radikal entsprechenden Menge zurückgewonnen werden. Die Umsetzung mit Ascorbinsäure stellt also eine quantitative Reduktion von IIa zum Phenol I dar:



Die als zweites Reaktionsprodukt sich bildende Dehydroascorbinsäure wurde nicht isoliert[25].

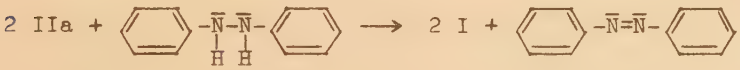
Der Befund, dass IIa im unpolaren Lösungsmittel Benzol schneller reagiert als bei Verwendung des polaren Äthers, wird wohl damit zu erklären sein, dass im unpolaren Solvens die eigentliche (unpolare) Aroxylform begünstigt ist. (Über die Umsetzung des blauen Aroxyls mit Ascorbinsäure s. unter VI,4).

---

25) Vgl. zur Struktur der Dehydroascorbinsäure H.Albers u. E.Müller, Naturwissenschaften 46, 75 (1959).

e) mit Hydrazobenzol

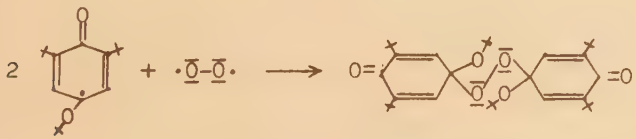
Auch mit Hydrazobenzol lässt sich IIa in einer wie eine Titration verlaufenden Reaktion reduzieren. Der Farbumschlag von rot nach gelb (Bildung von Azobenzol) ist erst nach einiger Übung zu erkennen:



Man kann die Reaktion als Methode zur Bestimmung des Radikalgehalts verwenden.

2. Oxydation mit Sauerstoff

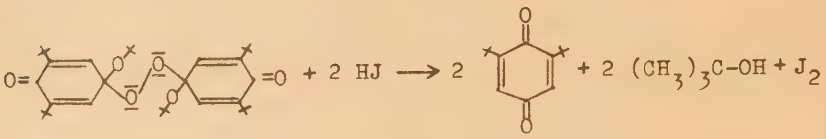
Wie schon früher erwähnt, reagiert das Radikal IIa mit Sauerstoff. Die violettrote Lösung entfärbt sich dabei nach gelb. Leitet man Sauerstoff oder auch Luft bei Zimmertemperatur ein, so erhält man ölige, schlecht kristallisierende Produkte. Kühlt man jedoch während der Sauerstoffaufnahme auf 0° ab, so lässt sich in guter Ausbeute eine hellgelbe Substanz isolieren, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol oder Aceton von 115-116° schmilzt[15]. Die Analyse und Molgewichtsbestimmung sowie die Umsetzung mit molekularem Sauerstoff sprechen für die Struktur eines chinoiden Peroxyds (III):



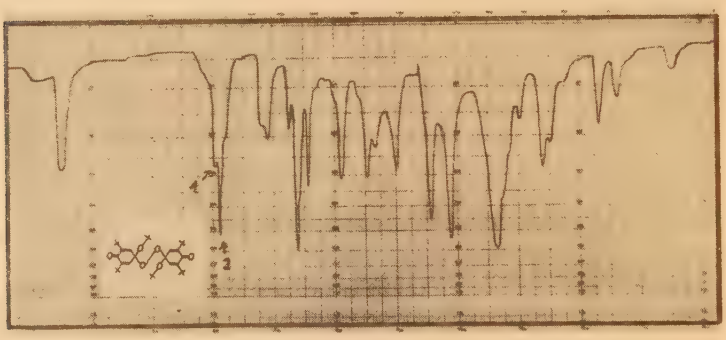
III

Die Peroxygruppierung bewirkt starke Jodausscheidung aus einer Lösung von Natriumjodid in Eisessig. Aus den mit

Natriumthiosulfat austitrierten Reaktionsgemischen erhält man in fast quantitativer Ausbeute 2.6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4)[11]:



Die angenommene Struktur des Peroxyds III wird gesichert durch das IR-Spektrum.



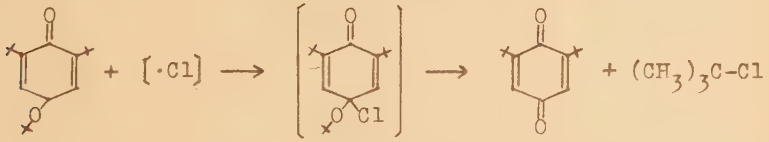
Abbild.7. IR-Spektrum des Peroxyds III, gemessen in KBr

Bei 1650/cm (6.05μ) (1) und 1640/cm (6.1μ) (2) erscheint die für den chinoiden Zustand charakteristische Doppelbande.

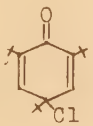
Das Stuart-Briegleb-Kalottenmodell der Verbindung III lässt sich ohne Schwierigkeit aufbauen, da durch die Winkelung an den vier Sauerstoffatomen keine sterische Hinderung besteht.

3. Disproportionierung mit Salzsäure

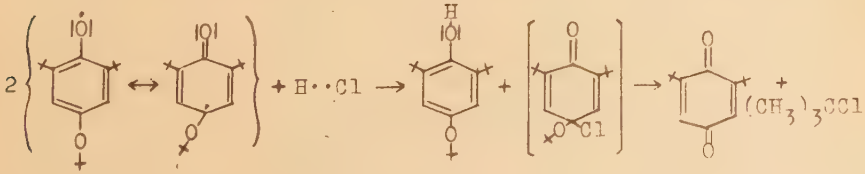
Die violettroten Radikallösungen (IIa) werden durch Zusatz von Salzsäure nach gelb entfärbt. In der Reaktionslösung kann zu 98 % der Theorie das Phenol I nachgewiesen werden, indem das gebildete Phenol wieder zum Radikal dehydriert und als solches jodometrisch bestimmt wird. Man trennt das Phenol I über das Peroxyd (III) des Radikals IIa ab. Im Rückstand findet man praktisch quantitativ das 2.6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4)[11], das sich offenbar durch Abspaltung von tert.-Butylchlorid aus der durch Anlagerung des Chloratoms der HCl-Molekel an IIa entstehenden instabilen, chinoiden Chlorverbindung bildet (vgl. dazu unter 4b):



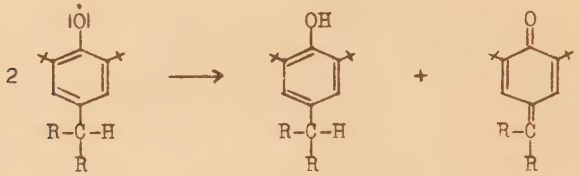
Diese Deutung ist deshalb sehr wahrscheinlich, weil bei der entsprechenden Umsetzung mit dem blauen Aroxyl[10] die Reaktion auf der Stufe der dort beständigen, chinoiden Chlorverbindung stehen bleibt (s.S.13):



Die Reaktion zwischen IIa und HCl lässt sich in folgender Weise formulieren:

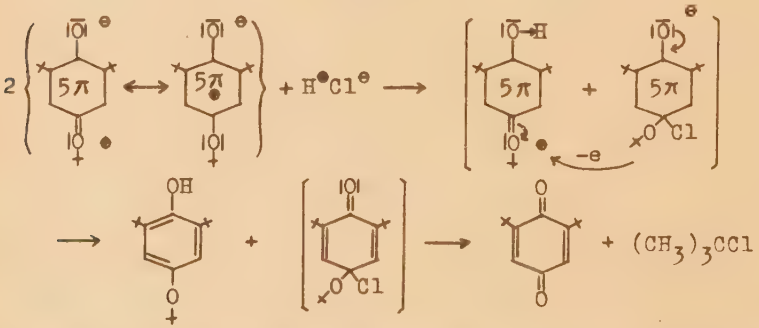


Somit stellt die Anlagerung von HCl im Endeffekt eine gleichzeitige Reduktion und Oxydation von IIa dar und erinnert an die von C.D.Cook und B.E.Norcross[26] beschriebene und von U.Heilmann[27] bestätigte Disproportionierung von Aroxylen mit 4-ständigem sekundärem Kohlenstoffatom, bei der anstelle des Benzochinons Chinomethide entstehen:



Gleichzeitig bildet diese Reaktion das erste Beispiel, an dem sich die durch die Mesomerie bedingte Doppelnatur des Aroxyls IIa als Sauerstoffradikal und als Kohlenstoffradikal im chemischen Verhalten zeigt (vgl. dazu S.14 u. V).

Die Reaktion zwischen IIa und Salzsäure kann wie die analogen des blauen und roten Radikals[10] auch ionisch gedeutet werden:



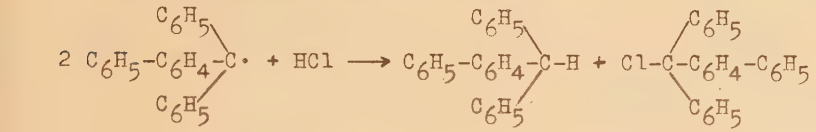
Wie der Übergang eines Elektrons zeigt (monovalente Oxydation bzw. Reduktion), hat man es hier mit einer Disproportionierung

---

26) C.D.Cook u. B.E.Norcross, J.Amer.chem.Soc.78, 3797 (1956).
27) U.Heilmann, Diplomarbeit Tübingen 1960.

zu tun, die auch an den beiden bisher untersuchten Sauerstoffradikalen beobachtet wurde.

Ganz analog reagieren auch Kohlenstoffradikale, z.B. Diphenyl-mono-p-biphenyl-methyl, mit HCl[28],



wobei das Diphenyl-mono-p-biphenyl-methan und das entsprechende Methylchlorid entstehen.

4. Umsetzung mit Phenolen und Thiophenol

a) sterisch gehinderte Phenole (Aroxylbildung)

Da das Radikal IIa sich durch Anlagerung eines Wasserstoffatoms zum Phenol I reduzieren lässt, lag der Gedanke nahe, dem Radikal als Reduktionsmittel ein sterisch gehindertes Phenol anzubieten, durch dessen Dehydrierung ein anderes Sauerstoffradikal entstehen müsste. In dem Falle, dass man hierzu 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol-(1) verwendet, müsste die rote Farbe der Lösung von IIa also in die blaue des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyls-(1) übergehen. Tatsächlich erzeugt jeder einfallende rote Tropfen von IIa in der farblosen Lösung des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenols eine deutliche Blaufärbung:

28) W.Schlenk, T.Weickel u. A.Herzenstein, Liebigs Ann. Chem. 372, 6 (1910).

Bei Fortsetzung des Versuchs erhält man allerdings bald die violette Mischfarbe beider Radikale.

Auch umgekehrt kann man das Radikal IIa mit Hilfe des blauen Radikals aus dem Phenol I darstellen. Hierbei erzeugt jeder einfallende blaue Tropfen in der Lösung des Phenols I eine intensive Rotfärbung. Die Reaktion ist also umkehrbar. Damit wird die violette Mischfarbe durch das Vorliegen eines Gleichgewichts erklärt.

Aus dem blauen Radikal und 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butyl-phenol-(1) lässt sich auf die gleiche Weise das rote Aroxyl herstellen[11]. Auch mittels IIa dürfte das gelingen, doch ist die Reaktion wegen der Farbgleichheit beider verdünnter Radikallösungen nicht zu erkennen.

Die exakte Wiederholung obiger Reagenzglasversuche unter Stickstoff hat gezeigt, dass das Gleichgewicht in obiger Formelreihe zugunsten der linken Seite liegt, dass also die Dehydrierungs-(Oxydations-)Kraft des blauen Aroxyls der von IIa (und auch der des roten Radikals) deutlich überlegen ist. Zieht man auch das 4-Phenyl-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) [29], das 2-Phenyl-4.6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) [30] und das von K.Dimroth und Mitarbb. hergestellte 2.4.6-Tri-phenyl-phenoxyl-(1) [31] in Betracht, deren Oxydationskraft noch grösser ist als die des blauen Radikals, wobei sie aber eine geringere Beständigkeit aufweisen, so lässt sich folgende, die Erfahrungen ungefähr qualitativ wiedergebende Regel aufstellen:
Verringert sich die Stabilität eines Aroxyls durch Verminderung des Beitrags des 4-Substituenten zur Resonanz-(Mesomerie-)Energie (Ersatz der 4-ständigen Äthergruppe durch die tert.-Butyl- oder Phenylgruppe), so nimmt die Oxyda-

---

29) E.Müller, A.Schick u. K.Scheffler, XI.Mitteil., Chem.Ber. 92, 474 (1959).

30) A.Schick, unveröffentlicht.

31) K.Dimroth u. G.Neubauer, Angew.Chem. 69, 95 (1957); K.Dimroth, F.Kalk u. G.Neubauer, Chem.Ber.90,2058 (1957).

tionskraft (sowie die Stabilität gegen Sauerstoff) zu. Umgekehrt lässt sich ein 2.4.6-tri-substituiertes Phenol umso leichter zum Radikal dehydrieren, je mehr mesomerie-stabilisiert dieses ist.

Nach den Experimenten und theoretischen Erwägungen, die durch exakte physikalische Messungen der Oxydationspotentiale ergänzt werden sollten[15], kann man die verschiedenen Radikale also vorläufig in eine Reihe gemäss Tabelle 1 einordnen:

Tabelle 1. Reihenfolge der Radikale

Radikal, gelöst (-phenoxyl)	Stabilität	Oxydationskraft	Sauerstoffresistenz
2-Phenyl-4.6-di-tert.-butyl- u. 2.4.6-Tri-phenyl-	↓	↑	↑
4-Phenyl-2.6-di-tert.-butyl-			
2.4.6-Tri-tert.-butyl-			
4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl- u. 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butyl-			

Das Radikal IIa nimmt entsprechend seiner besonderen Mesomerieverhältnisse in ihr eine Randstellung ein.

b) sterisch ungehinderte Phenole (Chinolätherbildung)

Da sterisch gehinderte Phenole mit dem Radikal IIa reagieren, so ist dessen rasche Umsetzung mit sterisch ungehinderten Phenolen erst recht zu erwarten. Es ist jedoch damit zu rechnen, dass in diesem Fall keine andere Radikalfarbe auftritt, da die entstehenden Phenoxyle wegen der fehlenden räumlichen Abschirmung des Sauerstoffs nur eine

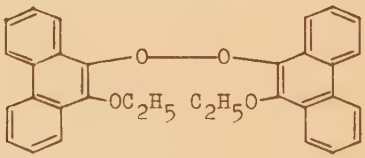
sehr kurze Lebensdauer haben könnten.

Gibt man zu der violettroten Lösung von IIa die Lösung eines sterisch nicht gehinderten Phenols, z.B. 4-Methoxy-2.5-di-tert.-butyl-phenol[32] oder ß-Naphthol, so entfärbt sich die Lösung allmählich nach gelb[24]. Dieser Endpunkt der wie eine Titration ausführbaren Reaktion ist erreicht, wenn auf 2 Mol Radikal 1 Mol Phenol zugesetzt ist. Arbeitet man die austitrierte Lösung auf, so findet man ungefähr die Hälfte des eingesetzten Radikals IIa als Phenol I.

Der Gedanke liegt nahe, dass unter dem dehydrierenden Einfluss von IIa zunächst ein instabiles Phenoxyl RO· entsteht:

$$\text{IIa}\cdot + \text{ROH} \longrightarrow \text{Phenol I} + \text{RO}\cdot$$

Da aromatische Peroxyde bisher unbekannt sind - das in der Literatur beschriebene



hat sich als Chinoläther erwiesen[33] - ist nicht anzunehmen, dass dieses instabile Sauerstoffradikal RO· sich durch Dimerisierung stabilisiert. Aber es besteht die Möglichkeit, dass es sich an eine zweite Radikalmolekel IIa· anlagert:

$$\text{RO}\cdot + \text{IIa}\cdot \longrightarrow \text{IIa-OR}$$

Die Gesamtreaktion würde also wie folgt verlaufen:

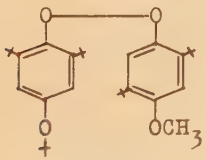
$$2\ \text{IIa}\cdot + \text{ROH} \longrightarrow \text{Phenol I} + \text{IIa-OR}$$

Um die experimentell schwierige Trennung der "dimeren" Verbindung IIa-OR vom mitentstandenen Phenol I zu umgehen, dehydriert man dieses durch Schütteln der gelben Reaktionsmischung mit wässrig-alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-

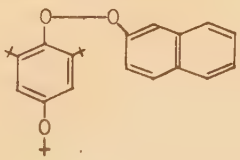
Lösung wieder zu IIa und titriert wieder mit dem Phenol oder Naphthol aus, wobei der neue Verbrauch nur noch die Hälfte des vorhergehenden beträgt. Setzt man diese Dehydrierung etc. - letzthin eine Zwischenstoffkatalyse - noch einigemale fort, so erhält man durch diesen Kunstgriff fast nur die Verbindung IIa-OR.

Aus IIa und 4-Methoxy-2.5-di-tert.-butyl-phenol gewinnt man auf diese Weise eine gelbe, kristalline Substanz (IV), die bei 97-98° unter Zersetzung schmilzt. Aus IIa und ß-Naphthol entsteht eine ebenfalls gelbe, kristalline Verbindung (V) vom Schmelzpunkt 91-92.5° (unter Zersetzung).

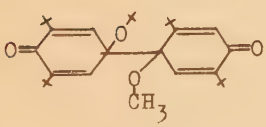
Beide Verbindungen zeigen eine gewisse Instabilität, die sich nicht nur durch die Zersetzung beim Schmelzen äussert, sondern auch durch das Auftreten der roten Radikalfarbe beim Erwärmen der gelösten Stoffe. Diese Eigenschaften und auch die gefundenen Molgewichte sprechen für die "dimere" Struktur der Verbindungen IV und V, für deren Formulierung verschiedene Möglichkeiten bestehen:



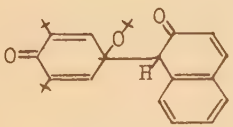
IVa



Va



IVb

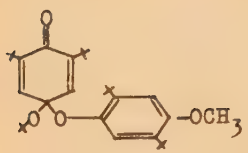


Vb

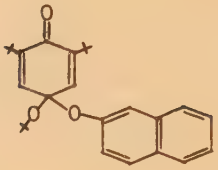
---

32) C.D.Cook, R.G.Inskeep, A.S.Rosenberg u. Earl C.Curtis, J.Amer.chem.Soc. 77, 1672 (1955).

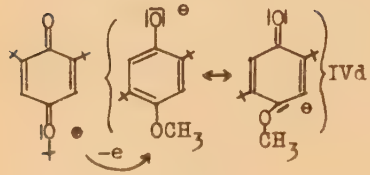
33) E.Müller, K.Schurr u. K.Scheffler, XIII.Mitteil., Liebigs Ann.Chem. 627, 132 (1959).

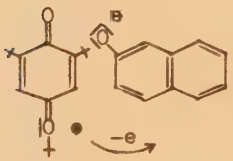


IVc



Vc





Vd
↔ usw.

Die IR-Spektren der Verbindungen IV (Abbild.8, S.43) und V (Abbild.9, S.43) weisen bei ungefähr 1665/cm (6μ) (1)(2) die den chinoiden Zustand anzeigende Doppelbande auf, sodass die Formeln IVa und Va , die aromatische Peroxyde darstellen würden (vgl. dazu S.40) [33], sicher ausgeschlossen werden können.

Beide Spektren zeigen ferner je eine Bande bei 1240/cm (8.05μ) (3) und 980/cm (10.2μ) (4), die aromatischen Äthern zugeordnet werden[34], dagegen keine OH-Absorptionsbande[35].

Die Formel IVb (Vb wäre eine 1.2- oder 2.6-naphthochinoide Struktur) ist aus energetischen (beide Kerne chinoid, zwei benachbarte Äthergruppen) und auch aus sterischen Gründen unwahrscheinlich.

Die Chinolätherstruktur IVc bzw. Vc, eine Formulierung, wie sie bereits R.Pummerer für die Dehydrierungsprodukte von sterisch nicht gehinderten Phenolen angenommen hat[36],

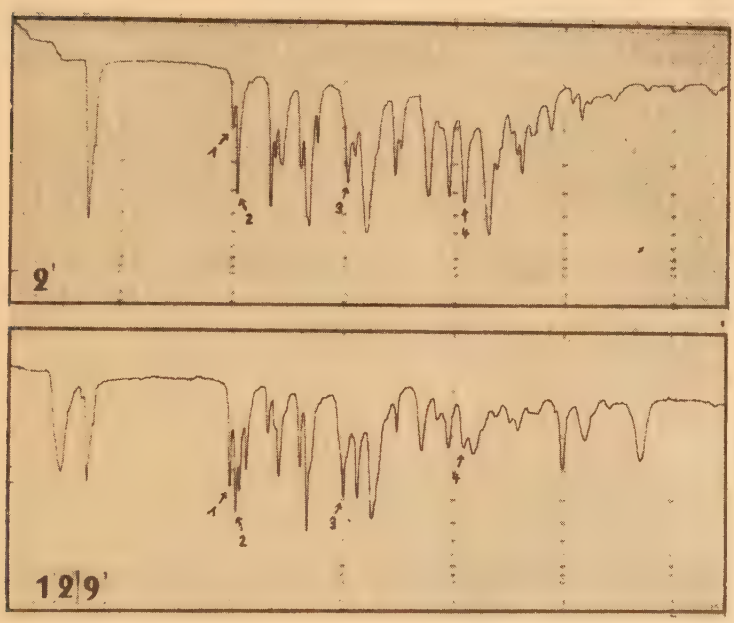
---

34) L.I.Bellamy, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, S.89, D.Steinkopff Verlag, Darmstadt 1955.

35) Die OH-Bande bei 3450/cm (2.9μ), deren Lage und Breite auf eine sterisch nicht gehinderte OH-Gruppe deuten, ist hier vom KBr verursacht, wie ein Vergleichsspektrum des verwendeten KBr zeigt.

36) R.Pummerer u. Mitarbb., I.Mitteil., Ber.dtsch.chem.Ges.

könnte ebenso wie die durch Elektronen-Disproportionierung zustande kommende Formulierung IVd bzw. Vd zutreffen.



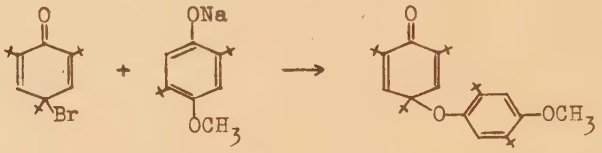
Abbild.8. IR-Spektrum des Chinoläthers IV, gemessen in KBr
Abbild.9. IR-Spektrum des Chinoläthers V, gemessen in KBr[35)]

Vielleicht sollte eine Verbindung der salzartigen Struktur IVd bzw. Vd farblos sein wie das 4-tert.-Butyloxy-Radikal (II) im festen Zustand, für das eine analoge Struktur angenommen wird (vgl. unter V). Eine Entscheidung wäre möglich durch Synthese von IV und V aus 4-Halogen-4-tert.-butyloxy-

---

47, 1472 (1914); XII.Mitteil., Chem.Ber. 86, 412 (1953).

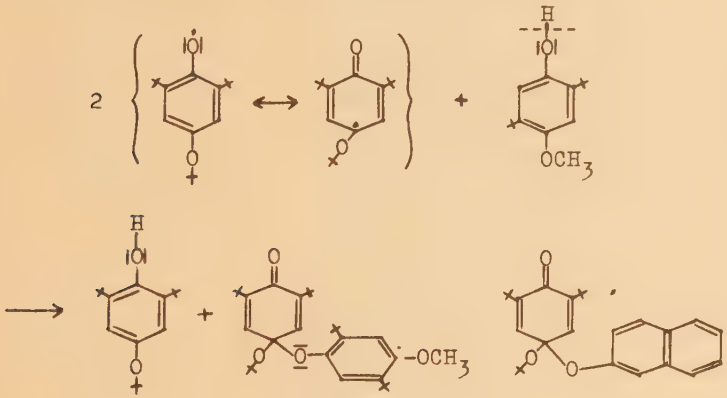
2.6-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) und 2.4.5-substituiertem Natriumphenolat bzw. Natrium-ß-naphtholat, die zu IVc bzw. Vc führen müsste. Eine solche Synthese ist jedoch infolge der Instabilität der chinoiden Halogenverbindung experimentell nicht durchführbar. (Beim Versuch, das 4-Bromaddukt aus Phenol I und Brom herzustellen, erfolgt Oxydation unter gleichzeitiger Ätherspaltung zu 2.6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4), vgl. dazu S.35). Jedoch gelang die Darstellung ganz ähnlicher Verbindungen aus dem existenzfähigen 4-Brom-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) und 4-Methoxy-2.5-di-tert.-butyl-natriumphenolat bzw. Natrium-ß-naphtholat durch Umsetzung in Tetrahydrofuran[24]:



Diese beiden Chinoläther sind in allen Eigenschaften, auch ihren IR-Spektren, identisch mit den aus blauem Aroxyl und 4-Methoxy-2.5-di-tert.-butyl-phenol bzw. ß-Naphthol gewonnenen Substanzen. So kann man für diese Verbindungen die Chinolätherstruktur als gesichert und den obigen Reaktionsmechanismus (s.S.40), der über ein instabiles Phenoxyl führt, als sehr wahrscheinlich ansehen.

Die Übertragung dieses Ergebnisses auf das Strukturproblem von IV und V ist unter Berücksichtigung des gleichen chemischen Verhaltens der beiden analogen Verbindungspaare und der ähnlichen Spektren wohl berechtigt.

Für IV und V darf man also die Chinolätherstrukturen IVc und Vc und für ihre Bildung folgende, am Beispiel der Verbindung IV gezeigte Reaktionsweise annehmen:



IVc Vc

Die beschriebene Reaktion liefert einen Hinweis für die Richtigkeit der Interpretation der Pummererschen Versuche, nach denen bei der Dehydrierung auch sterisch ungehinderter Phenole instabile Sauerstoffradikale entstehen (vgl. dazu S.11)[3,36]. Durch das stabile Aroxyl ist die Möglichkeit ihres Abfangens und Stabilisierens als Chinoläther gegeben.

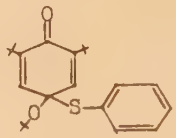
c) mit Thiophenol

Thiophenol entfärbt wie ein sterisch ungehindertes Phenol (s.S.39) eine Lösung von IIa. Auch bei dieser Reaktion ist dann "austitriert", wenn auf 2 Mol Radikal 1 Mol Thiophenol zugesetzt wurde, und man kann die Titration auf die beschriebene Weise mehrfach wiederholen.

Offensichtlich verläuft die Reaktion nach dem Schema der analogen Chinolätherbildung:

$$2\ \text{IIa}\cdot + \text{RSH} \longrightarrow \text{Phenol I} + \text{IIa-SR}$$

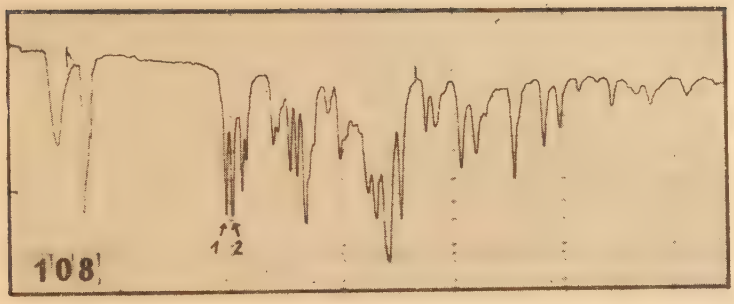
Der zu erwartende Thiochinoläther



konnte jedoch trotz der raschen und quantitativen Umsetzung bisher noch nicht gefasst werden. Man erhält aus der Reaktionslösung an kristallisierten Produkten lediglich das Phenol I und in geringer Menge Diphenyldisulfid, während bei der Umsetzung von blauem Aroxyl mit Thiophenol sehr leicht ein beständiger Thiochinoläther gewonnen werden kann (s.VI,2).

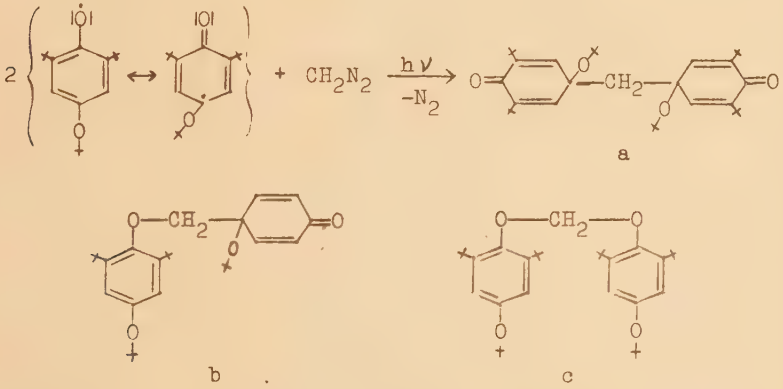
5. Reaktion mit Diazomethan

Gibt man zu der violettroten, ätherischen Lösung von IIa in Äther gelöstes Diazomethan und lässt die Mischung unter Stickstoff stehen, so hellt sie sich nach etwa einer Woche auf. Aus der gelben Lösung konnte nur das Phenol I isoliert werden. Ein anderer Ansatz, der mit UV-Licht bestrahlt wurde, war nach 17.5 Stunden entfärbt und lieferte eine farblose Substanz, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther-Methanol von 151-153° schmilzt. Sie enthält keinen Stickstoff. Das IR-Spektrum (s.Abbild.10, S.47) zeigt keine phenolische OH-Bande[35], dagegen bei 1670/cm (6μ) die chinoide Doppelbande (1)(2). Im übrigen ist es sehr ähnlich dem Spektrum der aus blauem Aroxyl und Diazomethan gewonnenen Substanz (s. unter VI,9).



Abbild.10. IR-Spektrum der aus IIa und Diazomethan erhaltenen Verbindung, gemessen in KBr[35)]

Da die gefundenen Kristalle stickstofffrei sind, darf man in Übereinstimmung mit der Analyse annehmen, dass das durch Zerfall des Diazomethans entstehende Methylen eine Brücke zwischen zwei Radikalmolekeln bildet:

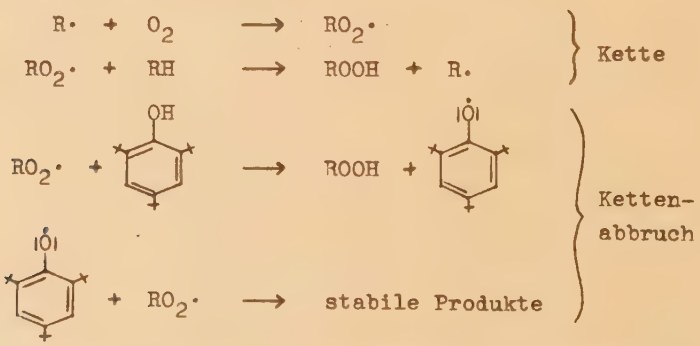


Dabei bestehen theoretisch drei verschiedene Möglichkeiten (a,b,c), je nachdem die beiden Radikalmolekeln als zwei Aroxyle (c), zwei Ketomethyle (a) oder eine als Aroxyl und die andere als Ketomethyl (b) reagieren.

Die Formel c steht im Widerspruch zum IR-Spektrum, das eine chinoide Doppelbande aufweist. Von den beiden übrig bleibenden Formulierungen ist a vorzuziehen, da b sterisch ungünstiger ist (vgl. mit Peroxydbildung, S.33). Eine Entscheidung konnte im Verlauf dieser Arbeit nicht getroffen werden.
(Über die analoge Umsetzung des blauen Radikals mit Diazomethan s. unter VI,9.)

6. Inhibitorwirkung bei der Polymerisation des Styrols

Die beschriebene, zu Chinoläthern führende Reaktion des Abfangens instabiler Aroxyle (s.S.39) erinnert an den Abbruch von Autoxydationskettenreaktionen[37] sowie an den Primärvorgang der Inhibierung der radikalischen Polymerisation[38]. Vom 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol z.B. ist bekannt, dass es als Antioxydans wirkt[39], indem es nach Dehydrierung zum Radikal die Reaktionskette durch Bildung stabiler Produkte unterbricht[40]:



Nach einem analogen Mechanismus dürfte die Hemmung der

---

37) K.Ziegler u. L.Ewald, Liebigs Ann.Chem. 504, 162 (1933); J.L.Bolland u. G.Gee, Trans.Faraday Soc. 42, 236 (1946).

Polymerisation von Styrol durch das blaue und rote Sauerstoffradikal erfolgen[5,41].

Um die Wirkung des Radikals IIa auf die Polymerisation kennen zu lernen, wurde II einer Styrolprobe unter Stickstoff zugesetzt, in der es sich wie in anderen organischen Lösungsmitteln sofort unter Rotfärbung zu IIa löst. Die Konzentration betrug 0.62 %. Diese Lösung wurde zusammen mit einer Vergleichsprobe ohne Zusatz des violettroten Radikals im Wasserbad auf 70-80° erwärmt. Der zeitliche Verlauf des Versuchs ist in Tabelle 2, S.50 wiedergegeben.

Die das Radikal enthaltende Styrollösung war nach wenigen Stunden nach gelb aufgehellt. Eine sichtbare Viskositätszunahme erfolgte nach ungefähr 80-stündigem Erwärmen. Das reine Styrol dagegen war nach dieser Zeit schon nahezu fest.

Die inhibierende Wirkung des violettroten Radikals auf die Styrolpolymerisation wird durch die des 2.6-Di-tert.-butylbenzochinons-(1.4) noch weit übertroffen[42]. Eine Styrolprobe, die 0.42 % dieses Chinons enthielt, zeigte erst nach 300 Stunden langem Erwärmen auf 70-80° eine deutliche Zunahme ihrer Viskosität, während das radikalhaltige Styrol nach derselben Zeit völlig erstarrt war.

---

38) Vgl. dazu z.B. E.Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, 2.Aufl., S.165 ff., Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957.

39) G.J.Miller u. F.W.Quackenbush, J.Amer.Oil Chemists Soc. 34, 249 (1957).

40) I.C.McGowan u. T.Powell, J.chem.Soc.(London) 1960, 238.

41) K.Ley, Dissertation Tübingen 1955; W.Kiedaisch, Diplomarbeit Tübingen 1955.

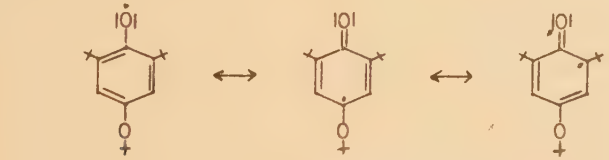
42) Vgl. dazu S.C.Cohen, J.Amer.chem.Soc. 69, 1057 (1947); J.W.Breitenbach u. W.Schulz, Mh.Chem. 80, 463 (1949).

Tabelle 2. Inhibierung der Styrolpolymerisation

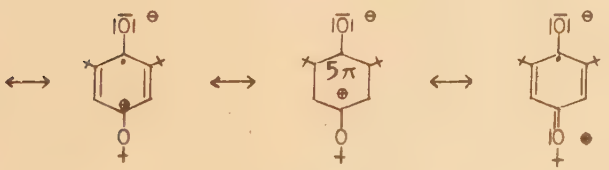
Stdn.	Styrol rein	Styrol + 0.62 % IIa	Styrol + 0.42 % 2.6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4)
0	farblos	rot	gelb
1		Aufhellung	
2		hellbraun	
$2\frac{1}{4}$		gelb	
10	5 % Polyst.	Polyst.nicht wägbar	
20			
22	16 % Polyst.	Polyst.nicht wägbar	
40	Viskositätsunterschied deutlich sichtbar		
60			
70	zäh fliessend		
76		farblos, dünnfl.	gelb, dünnflüssig
80	nahezu fest		
93	fest		
100			
110		zäher flüssig	
120			
140			Aufhellg., dünnfl.
160			
170		zäh fliessend	
180			
200			
240			dünnflüssig
250			
300		fest	zäher flüssig

V. Konstitution des 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1)

Sowohl sie magnetischen Messergebnisse wie auch die EPR-Messung beweisen eindeutig den Radikalcharakter von IIa (vgl. dazu S.28,29). Für die Formulierung von IIa lassen sich entsprechend der eingangs am blauen und am roten Aroxyl erläuterten Mesomerie u.a. folgende mesomere Formeln aufstellen:



Aroxyl γ-Ketomethyl α-Ketomethyl



Polare Grenzformeln

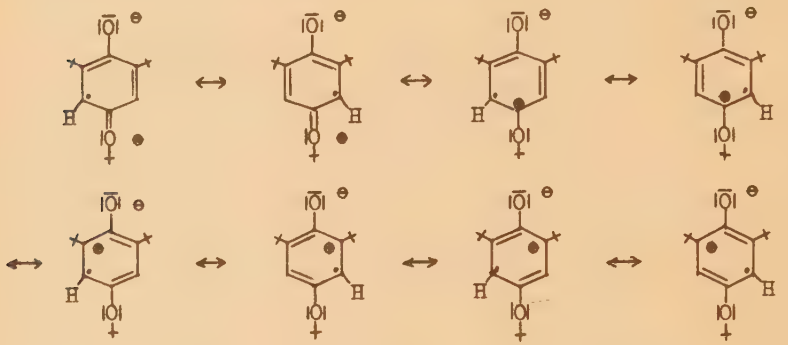
Die durch den Äthersauerstoff gegebene Möglichkeit des Radikals IIa, zusätzlich in die durch das letzte Formelbild dargestellte Oxoniumstruktur überzugehen, lässt seine gegenüber dem blauen Aroxyl festgestellte grössere Stabilität verstehen (s.Abbild.3, S.24).

Die Abbildd.11 u.12 (S.25) zeigen die Stuart-Briegleb-Kalottenmodelle der Aroxylform und der γ-Ketomethylform des Radikals IIa.

Die von IIa erhaltene Aufspaltung der EPR-Absorptionslinie in drei, im Intensitätsverhältnis 1:2:1 stehende Komponenten bedeutet, dass das schon durch den Paramagnetismus von IIa nachgewiesene Einzelelektron in magnetischer Wechsel-

wirkung mit den Kernspins zweier gleichwertiger Wasserstoffatome steht, die zusammen den Gesamt-Kernspin I=1 besitzen. In unserem Falle sind das die zwei Wasserstoffe am aromatischen Kern. Das ungepaarte Elektron befindet sich also mit einer gewissen Aufenthaltswahrscheinlichkeit an den beiden, diese Wasserstoffe tragenden C-Atomen des aromatischen Gerüsts[43].

Folgende zusätzliche mesomere Formeln bringen diesen experimentellen Befund zum Ausdruck:



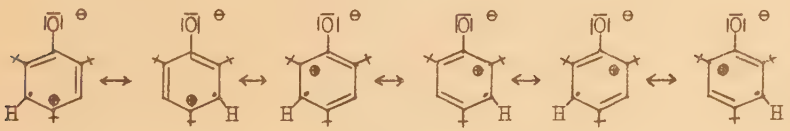
Die Mitbeteiligung von Carbenium- bzw. Oxonium-Oxylat-Strukturen an der Mesomerie dieses Aroxyls ist damit experimentell sichergestellt.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass das EPR-Spektrum des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyls-(1) unterhalb einer Konzentration von 10^{-3}molar auch die Aufspaltung in drei Linien zeigt, während in konzentrierterer Lösung nur eine Linie auftritt[7]. Derartige mesomere Grenzformeln mit dem freien Elektron an den beiden die Kernwasserstoffe bindenden C-Atomen gelten also auch für das blaue Radikal, nur mit dem Unterschied, dass die zwitterionische Struktur wegen des

---

43) Vgl. dazu H.M.McConnell, J.chem.Physics 24, 764 (1956).

Fehlens des Äthersauerstoffs die positive Ladung nur im Ring tragen kann:



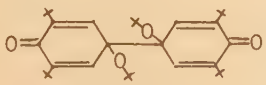
Solche Formulierungen wurden übrigens schon einige Jahfe vor der EPR-Messung diskutiert (s.S.14)[5,8,10], können aber erst jetzt als experimentell bewiesen gelten.

Die Tatsache, dass das EPR-Spektrum des blauen Radikals erst bei einer Konzentration von $<10^{-3}$molar aufspaltet, während das des neuen Radikals IIa diese Aufspaltung auch schon bei Konzentrationen von $>10^{-3}$molar zeigt, darf vielleicht als Hinweis auf einen verschiedenartigen Lösungsmitteleinfluss gedeutet werden.

Im Gegensatz zum blauen und roten Radikal, die im lösungsmittelfreien Zustand farbig und paramagnetisch sind (vgl, dazu S.11,15 u. unter VII)[5,11], geht IIa bei Entfernung des Lösungsmittels in das farblose und diamagnetische II über:

IIa	$\xrightarrow{\text{-Lösungsmittel}}$	II
paramagnetisch	$\xleftarrow{\text{+Lösungsmittel}}$	diamagnetisch
violettrot		farblos

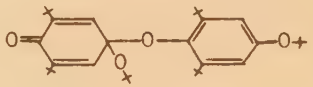
Für den festen Zustand des 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) diskutierten E.Müller und K.Ley früher eine teilweise Dimerisation über eine C-C-Verknüpfung (vgl.S.15)[11]. In analoger Weise lässt sich II formulieren:



Wenn aber schon das feste Dimere des 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) zum Teil in Radikale zerfallen ist, so

kann man erwarten, dass die Verbindung II infolge der wesentlich grösseren Raumerfüllung der tert.-Butylgruppe im Vergleich zur Methylgruppe wenigstens noch zu einem messbaren Anteil als Radikal vorliegt, was aber aufgrund der magnetischen Messungen mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Hierdurch ist die oben gegebene Konstitution sehr unwahrscheinlich geworden.

Eine zweite Möglichkeit für die Konstitution von II, die durch die Versuche von R.Pummerer und Mitarbb.[36] sowie durch die Arbeiten von K.Ley, E.Müller und G.Schlechte über das 2-tert.-Butyloxy-4.6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) [44] nahegelegt wird, ist die Formulierung als Chinoläther:



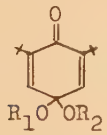
Nach den Erfahrungen über die Umsetzung des violettroten Radikals mit Phenolen, die nur im Falle sterisch ungehinderter Phenole zu isolierbaren Chinoläthern führt (s.S.39), ist auch diese dimere Struktur unwahrscheinlich.

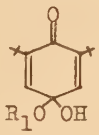
Wie der spielend leichte Zerfall beim Lösen der festen Verbindung II zeigt, müsste in diesem Chinoläther - begünstigt durch die sterischen Verhältnisse - eine äusserst lockere Bindung zwischen den beiden Radikalhälften vorliegen, sodass wohl auch hier mit einem messbaren Paramagnetismus gerechnet werden dürfte.

---

44) K.Ley, E.Müller u. G.Schlechte, VII.Mitteil., Chem.Ber. 90, 1530 (1957); vgl. dazu VIII.Mitteil., Chem.Ber. 90, 2660 (1957) u. Anmerkung 4 ebenda über die Chinolätherstruktur des festen, von K.Dimroth u. Mitarbb. hergestellten 2.4.6-Tri-phenyl-phenoxyls-(1) (Angew.Chem.69, 95 (1957); Chem.Ber. 90, 2058 (1957); Liebigs Ann.Chem. 624, 51 (1959)).

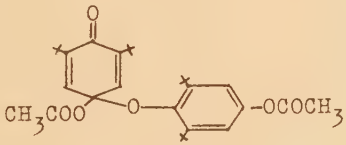
Gegen die Formulierung als Chinoläther spricht auch die Tatsache, dass es im Mitarbeiterkreis von E.Müller bisher nicht gelang, ein derartiges chinoides Acetal oder Halbacetal zu isolieren[45]:



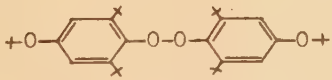


R_1 = Alkyl
R_2 = 2.6-Di-tert.-butyl-phenyl-(1)

Dagegen ist ein "Chinoläther-Acetat" bekannt geworden[46], (vgl. unter VII,2):



Die ebenfalls noch denkbare Formulierung als Diarylperoxyd

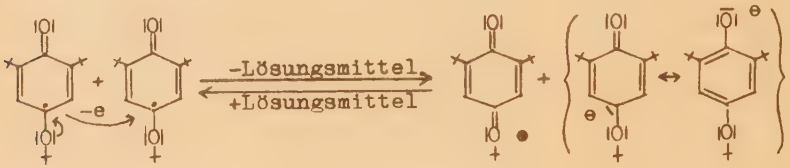


mit zwei aromatischen Ringen scheidet aufgrund der IR-spektroskopischen Befunde mit Sicherheit aus (chinoide Doppelbande bei 1640/cm (6.1μ), s.Abbild.4, S.27).

---

45) Für das 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) im festen Zustand wird zwar eine solche acetalische Chinoläther-struktur angenommen (R_1= Methyl, R_2= 2.6-Di-tert.-butyl-4-methoxy-phenyl-(1)). Jedoch zeigt der gemessene Paramagnetismus der festen Verbindung, dass sie nicht als reiner Chinoläther, sondern lediglich im Gemisch mit den monomeren Radikalen (und deren mesomeren Formen) vorliegen kann (vgl. auch S.15).

Zur Erklärung des diamagnetischen Verhaltens des festen Stoffes II kann man auch annehmen, dass das gelöste Radikal IIa bei der Entfernung des Lösungsmittels sich durch eine "Elektronen-Disproportionierung" derart stabilisiert, dass aus zwei Molekeln des semichinoiden Radikals eine salzartige Verbindung II entsteht mit einem Oxonium-Kation und einem Oxylat-Anion (mesomer mit der Carbeniatform) als polaren Partnern:



IIa II

Man betrachtet also die feste Verbindung II als einen Elektronenübergangs-Komplex, der sich aus zwei Radikalen durch "a single electron transfer"[47] bildet. Dieser Elektronenübergang muss wegen des Diamagnetismus und der Farblosigkeit von II vollständig sein, sodass man von einem Grenzfall des Mullikenschen "charge transfer"[48], sozusagen von einem "complete charge transfer" sprechen kann.

Das IR-Spektrum von II, das bei 1640/cm (6.1μ) eine chinoide Doppelbande zeigt (vgl.Abbild.4, S.27), steht im Einklang mit der Annahme der salzartigen Struktur der dimeren Verbindung. Die Doppelbande darf wohl vorzugsweise dem chinoiden Kation zugeordnet werden.

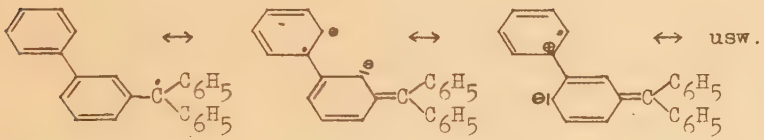
---

46) R.Mayer, unveröffentlicht.

47) Vgl. dazu I.Weiss, J.Amer.chem.Soc. 64, 245 (1942); 65, 462 (1943).

48) R.S.Mulliken, J.Amer.chem.Soc. 74, 811 (1952).

Für Kohlenstoffradikale vom Triphenylmethyl-Typ wird ebenfalls die Beteiligung polarer, mesomerer Formeln an der Mesomerie vorgeschlagen[49],



um den Befund zu erklären, dass der Radikalgehalt einer Lösung von beispielsweise Tetraphenyl-di-m-biphenyl-äthan ungefähr gleich gross ist wie der einer Lösung von Tetraphenyl-di-p-biphenyl-äthan[50], obwohl er bei der m-substituierten Verbindung nicht grösser sein sollte als beim Hexaphenyl-äthan selbst, da eine m-Substitution die Zahl der Resonanzformeln nicht erhöht.

Diese polaren Grenzzustände unterscheiden sich aber von der angenommenen polaren Struktur der festen, dimeren Verbindung II (s.S.56) dadurch, dass sie nach wie vor Radikale darstellen, durch intramolekulare Elektronenverschiebung zustande kommen und nur für den gelösten Zustand gelten.

Im 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) ist eine Substanz aufgefunden, die aus dem festen, diamagnetischen, farblosen und wohl ein "organisches Salz" darstellenden Zustand schon bei Zimmertemperatur beim Lösen in unpolaren Solventien freiwillig in praktisch monomere, farbige und recht stabile Sauerstoffradikale zerfällt:

$R^{\oplus} + R^{\ominus}$		$2\ R\cdot$
fest	$\xrightarrow{+Lsgsm.}$	gelöst
diamagnetisch	$\xleftarrow{-Lsgsm.}$	paramagnetisch
farblos		farbig

49) N.N.Lichtin u. H.Glazer, J.Amer.chem.Soc. 73, 5537 (1951); R.L.Huang u. S.Singh, J.chem.Soc.(London) 1959, 3189.

50) C.S.Marvel, M.B.Mueller u. E.Ginsberg, J.Amer.chem.Soc. 61, 2008 (1939).

Dieses eigentümliche, reversible Verhalten erinnert an die Dissoziation des Hexaphenyläthans[1)]

$$(C_6H_5)_3C\text{-}C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows 2\ (C_6H_5)_3C\cdot$$

sowie an die temperaturabhängigen Gleichgewichte, mit denen K.H.Hausser[51)] den Diamagnetismus des N-Äthylphenazyls[52)] und des Wursterschen Blau-Perchlorats erklärt, der zugleich mit einer neuen Absorptionsbande an der Rotgrenze des Sichtbaren bei sehr tiefen Temperaturen auftritt.

Von diesen Radikalen unterscheidet sich jedoch das 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) durch die Leichtigkeit und Vollständigkeit des Strukturübergangs fest (dimer) ⇄ gelöst (monomer) , ein Fall, wie er in der Radikalchemie meines Wissens bis jetzt einzigartig dasteht.

---

51) K.H.Hausser, Z.Naturforsch. 11a, 20 (1956).
52) H.McIlwain, J.chem.Soc.(London) 1937, 1704.

VI. Beiträge zum chemischen Verhalten des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyls-(1)

1. Allgemeines

Nachdem mit dem 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) einige Umsetzungen geglückt und untersucht waren, wurde auch das chemische Verhalten des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyls-(1), von welchem bisher nur wenige Reaktionen beschrieben wurden, eingehender untersucht. Dabei bestätigte sich sehr schnell die Erwartung, dass das blaue Radikal infolge seiner relativ geringen Mesomeriestabilisierung wesentlich reaktionsfreudiger als das violettrote Radikal ist.

Obwohl nur etwa bei der Hälfte der vorgenommenen Umsetzungsversuche eine Reaktion eintrat und die Reaktionsweise und die Produkte der gelungenen Umsetzungen zum Teil noch nicht eindeutig bestimmt werden konnten, soll trotzdem im folgenden über alle diese Versuche berichtet werden, stellen sie doch einen Vorstoss in Neuland dar und können vielleicht wertvoll für zukünftige Untersuchungen sein.

Bei allen Versuchen mit dem blauen Aroxyl wurde unter Ausschluss des Luftsauerstoffs gearbeitet.

2. Umsetzung mit Thiolen (Thiochinolätherbildung)

a) Herstellung[53)]

Das 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) (IIa) wird durch Thiophenol augenblicklich entfärbt (s.S.45), doch konnte der den Chinoläthern entsprechende Thiochinoläther nicht isoliert werden, sondern nur Phenol I und wenig Diphenyldisulfid.

In Anbetracht der Tatsachen, dass Thiole R-SH bei der Dehydrierung sehr leicht in Verbindungen mit einer Disulfidstruktur R-S-S-R übergehen und selbst im Falle sterisch gehinderter Thiophenole (z.B. 2.4.6-Tri-tert.-butyl-thiophenol[54] und 2.4.6-Tri-phenyl-thiophenol[55]) kein nachweisbares Radikal entsteht, wäre bei der Umsetzung mit Aroxylen die Bildung der Disulfide sehr wohl denkbar:

$$2\ Ar\cdot + 2\ R\text{-}SH \longrightarrow 2\ ArH + R\text{-}S\text{-}S\text{-}R$$

Jedoch beträgt die Menge Thiophenol, die zur Entfärbung von IIa gebraucht wird, nur genau die Hälfte der zur Disulfidbildung benötigten.

Um diese Verhältnisse näher kennen zu lernen, wurden Lösungen des blauen Aroxyls mit Lösungen verschiedener Thiophenole, Thionaphthole und eines aliphatischen Thiols vereinigt. Als aromatische Schwefelverbindung dienten das Thiophenol, α- und ß-Thionaphthol sowie das Monothiohydrochinon.

Da aufgrund obiger Überlegungen und der Erfahrung mit dem Radikal IIa die Bildung von Thiochinoläthern nicht sehr wahrscheinlich erschien, wurde die Untersuchung dieser Umsetzung und der Reaktionsprodukte sehr eingehend durchgeführt.

Bei der Zugabe der ätherischen Lösung eines aromatischen Thiols zu einer Lösung des blauen Aroxyls hellt sich die tiefgefärbte Lösung allmählich auf und ist nach Zugabe einer bestimmten Menge Thiolverbindung gelb. Der Farbumschlag ist gut zu erkennen. Die Umsetzung verläuft wie eine Titration,

---

53) Kurzmitteil.: K.Ley, E.Müller u. W.Schmidhuber, Angew. Chem. 70, 75 (1958).

54) Unveröffentl. Beobachtung von W.Rundel.

55) Bei der Dehydrierung des von K.Dimroth u. Mitarbb. hergestellten 2.4.6-Tri-phenyl-thiophenols-(1) mit blauem Aroxyl entsteht nach eigener Untersuchung das entsprechende Disulfid.

bei der auf 2 Radikale Ar· 1 Thiophenol R-SH verbraucht wird:

$$2\ Ar\cdot + R\text{-}SH \longrightarrow Ar\text{-}S\text{-}R + ArH$$

Da wie bei der Chinoläther bildung (s.S.39) nur die Hälfte des eingesetzten Radikals zur Verbindungsbildung verwendet wird und die andere durch Aufnahme eines Wasserstoffatoms aus dem Thiophenol nach der Reaktion als 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol vorliegt, wird dieses in bekannter Weise wieder zum blauen Radikal dehydriert[5] und erneut bis zur Entfärbung mit Thiophenol versetzt. Der jetzige Verbrauch an Thiophenol beträgt erwartungsgemäss genau die Hälfte des vorigen. Setzt man wie bei der Darstellung der normalen Chinoläther diese Umsetzung noch einigemal fort, so erhält man auch hier aus dem Aroxyl nahe zu quantitativ die Thioverbindung Ar-S-R.

Nur bei der Reaktion mit Monothiohydrochinon HO-R-SH, die im Molverhältnis 4:1 verläuft,

$$4\ Ar\cdot + HO\text{-}R\text{-}SH \longrightarrow Ar\text{-}O\text{-}R\text{-}S\text{-}Ar + 2\ ArH$$

wurde aus präparativen Gründen (s.Exp.Teil) auf diese "Methode der erschöpfenden Titration" verzichtet und nach einmaliger Umsetzung aufgearbeitet.

Da die aromatischen Thiole sich so leicht mit dem blauen Radikal umsetzen, war es interessant zu erfahren, ob auch die aliphatischen Mercaptane mit ihrem wesentlich weniger aciden Wasserstoff reagieren. In der Tat konnte mit Äthylmercaptan die Thioverbindung X erhalten werden. Doch war die Farbe eines Ansatzes in Äther mit dem theoretischen Molverhältnis von Radikal zu Mercaptan wie 2:1 nach 20 Stunden, während der wegen der schlechten Löslichkeit des Mercaptans gelegentlich geschüttelt wurde, noch blau. Erst durch weiteren Zusatz von Äthylmercaptan (neues Molverhältnis 2:2) entfärbte sich die Lösung während 6-stündigen Schüttelns. Ein anderer 2:2-Ansatz war nach 4-stündigem Schütteln gelb. Trotz Wiederoxydierens des zurückgebildeten Phenols und

Versetzens mit Mercaptan ist die Ausbeute an Thioverbindung schlecht, da bei dem langen Stehen der Reaktionslösung teilweise Zersetzung des blauen Radikals eintritt.

Das homologe n-Butylmercaptan entfärbte die blaue Radikallösung ebenso langsam, doch konnte aus der Lösung neben Zersetzungsprodukten nur 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol erhalten werden.

Alle durch Umsetzung von 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl-(1) mit aromatischen Thiolen und Äthylmercaptan erhaltenen Produkte sind schön kristallisierende und stabile Verbindungen, die erst bei der Temperatur ihres Schmelzpunktes bzw. wenig darüber sich blau färben (Farbe des Aroxyls), vgl. dazu die nachstehende Tabelle 3.

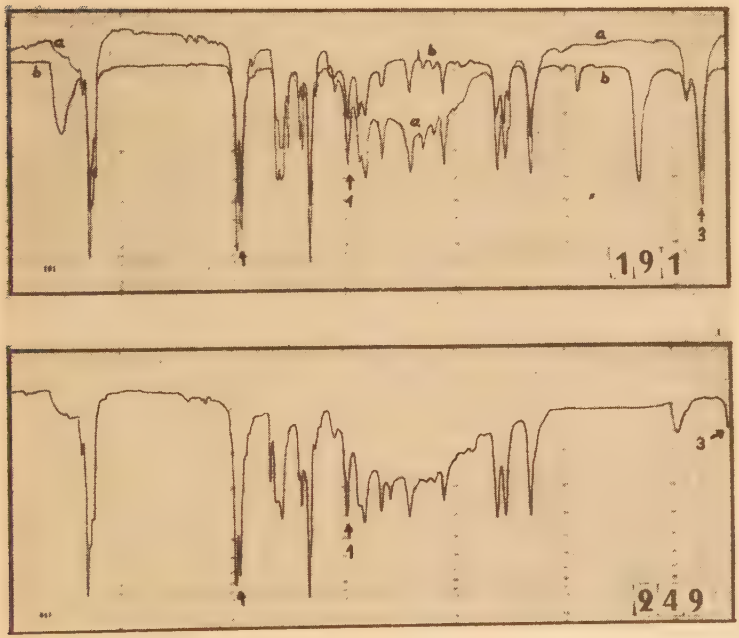
Tabelle 3.. Eigenschaften der aus blauem Aroxyl und Thiolen erhaltenen Verbindungen

Thiol	Thio-verbindg.	Farbe	Schmelzpkt. °C	Farbe beim Schmp.	Farbe beim weit.Erh.
Thiophenol	VI	farbl.	103.5-104.5	blau	--
α-Thionaphthol	VII	farbl.	128.5-130	blau	--
ß-Thionaphthol	VIII	schw. gelbl.	125 -126	blau	--
Monothio-hydrochinon	IX	schw. gelbl.	147 -147.5	grün	blau
Äthylmercaptan	X	gelb	83.5- 85	gelb	blau unt. Bildg. v. Gasen

b) Infrarotspektren

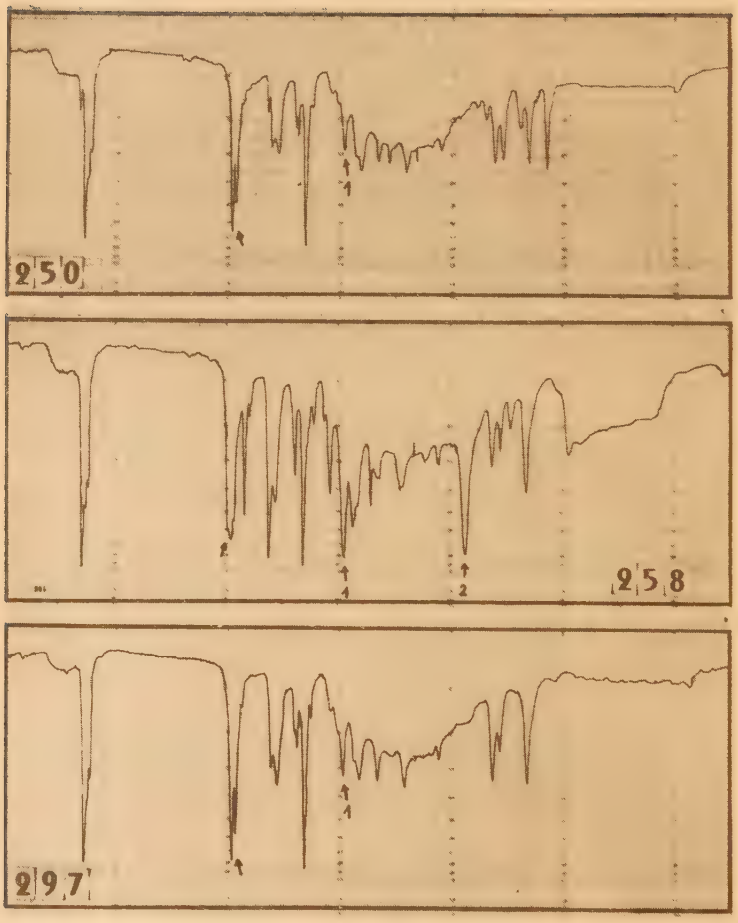
Die Infrarotspektren der Verbindungen VI-X zeigen weder eine phenolische Hydroxybande noch Anzeichen einer S-H-Schwingung, die bei 2500-2630/cm (3.8-4μ) liegt, dagegen die für den

chinoiden Zustand charakteristische Doppelbande bei etwa 1670/cm (6μ), s.Abbildd.13 u.14, S.63 u.Abbildd.15-17,S.64.



Abbild.13. IR-Spektrum der Thioverbindung VI
Kurve a: Herstellung aus Aroxyl u. Thiophenol, gem. in CCl_4
Kurve b: Herstellung auf anderem Wege (s. weiter unten), gemessen in KBr[35)]

Abbild.14. IR-Spektrum der Thioverbindung VII, gem. in CCl_4



Abbild.15. IR-Spektrum der Thioverbindung VIII, gem. in CCl_4

Abbild.16. IR-Spektrum der Thioverbindung IX, gem. in CCl_4

Abbild.17. IR-Spektrum der Thioverbindung X, gem. in CCl_4

Weiter findet man wie bei den analogen Sauerstoffäthern (vgl.dazu Abbildd.8 u.9, S.43)[24,29] eine Absorptionsbande bei 1240/cm (8.05μ) bzw. 1235/cm (8.1μ) (1), die normalerweise Aryläthern zugeordnet wird[34]. Nach A.Menefee und Mitarbb. erscheint diese Bande aber auch bei aliphatischen Thioäthern[56], womit sich ihr Auftreten im Spektrum der mit Äthylmercaptan erhaltenen Verbindung X erklärt (s.Abbild.17). Eine zusätzliche Ätherbande bei etwa 1000/cm (10μ) zeigt nur das Spektrum von IX (s.Abbild.16), und zwar als starke Bande bei 970/cm (10.3μ) (2), was als Hinweis für das Vorliegen eines gemischten Chinol-thiochinoläthers betrachtet werden kann.

Die C-S-Valenzschwingung erscheint als Absorptionsbande sehr unterschiedlicher Intensität zwischen 690/cm (14.5μ) (3) bei der Verbindung VI (s.Abbild.13, S.63) und 665/cm (15.05μ) (3) bei der Verbindung VII (s.Abbild.14, S.63) und dem ihr zugrunde liegenden α-Thionaphthol. Bei VIII und dem zugehörigen β-Thionaphthol findet sich diese Bande nicht. Sie dürfte ausserhalb der Messbereichsgrenze von ca. 667/cm (15μ) liegen.

c) Konstitution

Für die Konstitution der neuen Verbindungsklasse gibt es eine ganze Reihe von Möglichkeiten, die mit der Bildungsweise gemäss

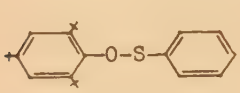
2 Aroxyl + Thiophenol $\longrightarrow$ Thioverbindung + Phenol

in Einklang stehen. Sie entsprechen den schon für die Chinoläther aufgestellten Formulierungen (s.S.41)[24].

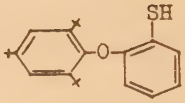
---

56) A.Menefee, D.O.Alford u. C.B.Scott, J.org.Chemistry 22, 792 (1957).

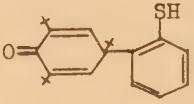
Die wichtigsten sind für die Verbindung VI nachstehend aufgeführt:



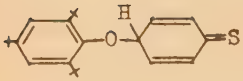
VIa



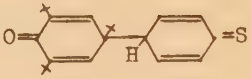
VIb



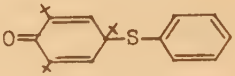
VIc



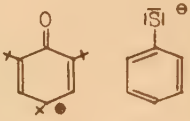
VId



VIe



VIf



VIg

Die Strukturen VIa und VIb mit zwei aromatischen Ringen sind mit Sicherheit auszuschliessen, da sie das Auftreten der chinoiden Doppelbande bei 1670/cm (6μ) nicht erklären. VIb kommt auch deswegen nicht in Frage, weil die Verbindung nicht Zerewitinoff-aktiv ist. Dasselbe gilt für VIc.

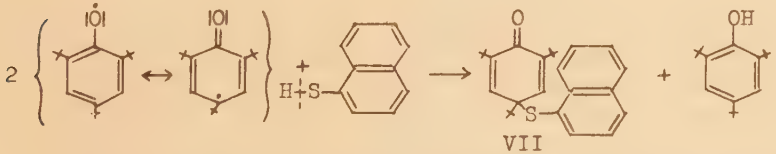
Unter der Annahme, dass die cyclohexadienon-artige Molekelhälfte der Formel VId die starke Bande bei 1670/cm (6μ) bewirken könnte, lässt sich diese Struktur sowie VIe mittels des Spektrums nicht sicher widerlegen. Denn die C=S-Absorptionsbande liegt zwischen 1250/cm und 1430/cm (7 und 8μ), also in einem Bereich, in dem auch die Spektren der gewöhnlichen Chinoläther starke Banden zeigen. Jedoch ist weder ein Dithio-Analogon des Benzochinons-(1,4) (ausser in der Form eines polymeren p-Phenylen-disulfids) noch ein Monothiochinon bekannt, sodass auch diese beiden Formulierungen sehr unwahrscheinlich sind.

Die Formulierungen VIf und VIg dagegen stehen mit den IR-spektroskopischen Befunden in Übereinstimmung. VIg kann man sich entstanden denken durch Elektronen-Disproportionierung des Aroxyls und des "Arthiyls". Analoge Carbenium-Oxylat- bzw. Oxonium-Oxylat-Strukturen wurden bereits beim festen 4-tert.-Butyl-"Radikal" II (s.S.56) sowie bei den Chinoläthern diskutiert (s.S.42)[24]. Letztere zeigen aber schon beim Erwärmen ihrer Lösungen einen weitgehenden Zerfall in die entsprechenden Aroxyle. Da im Gegensatz hierzu diese Thioverbindungen sehr stabil sind, wird die Thiochinoläther-Formulierung VIf bevorzugt.

Zur Sicherung der Struktur VIf wurde die Verbindung VI auch auf einem anderen Wege synthetisiert, nämlich aus 4-Brom-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) [8] und Natriumthiophenolat:

Die auf diese Weise erhaltene Verbindung zeigt mit der durch"Titration" hergestellten keine Schmelzpunktsdepression. Die IR-Spektren beider sind identisch (s.Abbild.13, S.63).

Wir haben also die Verbindungen VI-X als Thiochinoläther zu betrachten, deren Bildung aus Aroxyl und Thiophenolen bzw. Mercaptan analog der Chinoläther-Herstellung verläuft:

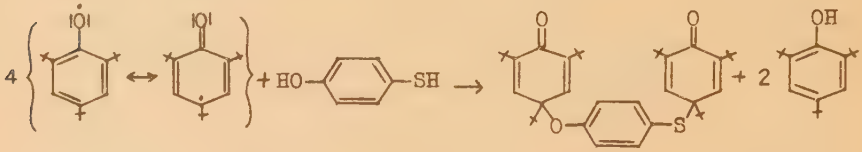


VII

Unter dem dehydrierenden Einfluss einer Radikalmolekel (in der Aroxylform) entsteht durch Abspaltung des Wasserstoffatoms der Sulfhydrylgruppe einerseits tri-tert.-butyliertes

Phenol, andererseits ein (instabiles) Schwefelradikal. Dieses lagert sich an die 4-Stellung einer zweiten Radikalmolekel (in der mesomeren γ-Ketomethylform) unter Ausbildung einer normalen Elektronenbindung an.

Entsprechend dieser Formulierung ist die durch Anwendung des Monothiohydrochinons erhaltene Verbindung IX ein gemischter Chinol-thiochinoläther:

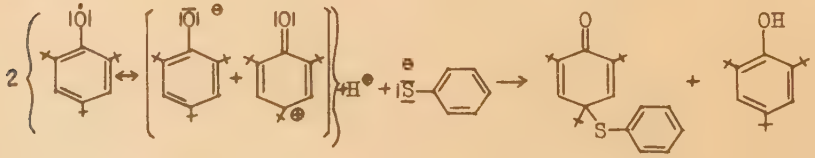


IX

Auch hier wird die Formel durch das IR-Spektrum bestätigt (s.Abbild.16, S.64).

Gewöhnliches Phenol entfärbt zwar ebenfalls Lösungen des blauen Aroxyls, doch konnte der wohl primär entstehende Chinoläther bisher bemerkenswerterweise nicht in reiner Substanz isoliert werden (s. unter 3.)[5], was im Falle des Thiophenols leicht gelingt. Auch die Verbindung VII hat überraschenderweise kein Analogon in der Chinolätherreihe[24].

Unter Berücksichtigung der unerwartet leichten Bildung und der grossen Stabilität der Thiochinoläther sowie der grösseren Acidität der Thiophenole gegenüber den Phenolen[57] ist auch an einen ionischen Reaktionsverlauf zu denken, wenn man für das gelöste blaue Radikal als Übergangszustand ähnlich wie für das feste "Radikal" II (s.S.56) ein aus zwei Aroxylen durch Elektronen-Disproportionierung entstehendes Ionenpaar annimmt:



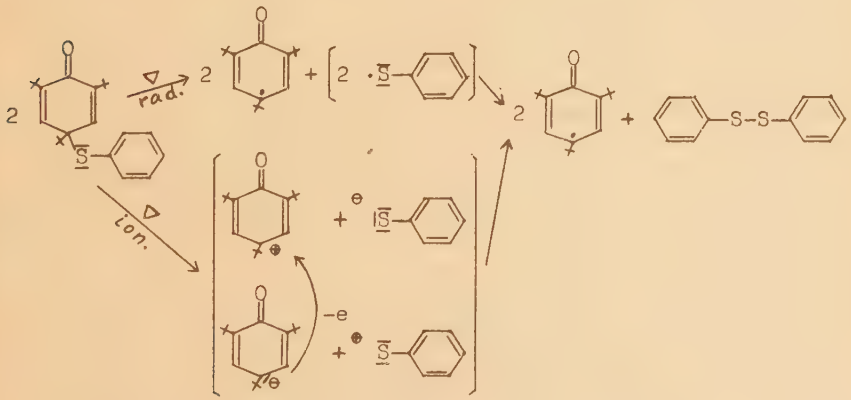
Wenn auch von der Thiolkomponente aus gesehen ein ionischer Mechanismus begünstigt erscheint und die polare, "salzartige" Struktur des gelösten blauen Aroxyls aufgrund der EPR-Untersuchung nicht völlig ausgeschlossen werden kann[7], so ist doch zu bedenken, dass mittels derselben Methode für einzelne Chinoläther umgekehrt ein radikalischer Zerfall bewiesen ist[29,58].

Neuere, noch unveröffentlichte Erfahrungen, nach denen weniger die Acidität des Thiophenols als seine leichtere monovalente Dehydrierbarkeit zu instabilen Schwefelradikalen für den Reaktionsablauf massgebend ist, sprechen auch für die radikalische Reaktionsweise bei der Bildung der Thiochinoläther.

A.Schönberg u. G.Aziz beschreiben die analoge Umsetzung des Triphenylmethyls mit Thiophenol und nehmen ebenfalls einen radikalischen Mechanismus der Reaktion an[59]:

$$2\ (C_6H_5)_3C\cdot + HS\text{-}C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_3CH + (C_6H_5)_3C\text{-}S\text{-}C_6H_5$$

Beim thermischen Zerfall des Thiochinoläthers VI unter Stickstoff entsteht in der blauen Schmelze Diphenyldisulfid, dessen Bildung durch Dimerisierung des "Arthiyls" erklärt werden kann:



Die daneben noch denkbare Möglichkeit eines ionischen Zerfalls über "Sulfenium-Sulfylat"-Strukturen kann allerdings mit den

vorliegenden Versuchen nicht ausgeschlossen werden. Für die letztere Möglichkeit könnte die Tatsache sprechen, dass es bisher niemals gelang, durch EPR-Messungen die wenn auch flüchtige Existenz des zweiten, instabilen S-Radikals (bzw. des instabilen O-Radikals bei den Chinoläthern) beim Schmelzen oder sonstigen Zerfall von Chinol- und Thiochinoläthern nachzuweisen[29,58]. Die Kurzlebigkeit und geringe Konzentration der entstehenden S-Radikale setzen allerdings dem Nachweis mittels der EPR-Methode eine Grenze.

Eine Entscheidung darüber, ob eine radikalische oder ionische Reaktionsweise für die Bildung der Thiochinoläther und für deren thermischen Zerfall in Frage kommt, ist daher zur Zeit nicht möglich. Dieses Problem dürfte in engem Zusammenhang mit der bisher stets beobachteten Nichtexistenz freier, stabiler Schwefelradikale stehen.

3. Umsetzung mit einigen aromatischen Hydroxyverbindungen

a) Phenol

Während das blaue Aroxyl mit substituierten Phenolen und ß-Naphthol in genau gleicher Weise wie das Radikal IIa unter Bildung von Chinoläthern reagiert (vgl. dazu S.39)[24], konnte die rasche Entfärbung von Radikallösungen durch unsubstituiertes Phenol zwar stets beobachtet werden[5], ohne dass es jedoch bisher gelang, die eingetretene Umsetzung mit Phenol aufzuklären oder ein Reaktionsprodukt neben dem, dem Radikal entsprechenden Ausgangsphenol zu fassen.

---

57) Vgl.dazu z.B. G.Schwarzenbach u. H.Egli, Helv.chim.Acta 17, 1190 (1934).

58) K.Ley, E.Müller, R.Mayer u. K.Scheffler, IX.Mitteil., Chem.Ber. 91, 2670 (1958).

59) A.Schönberg u. G.Aziz, J.org.Chemistry 22, 1697 (1957).

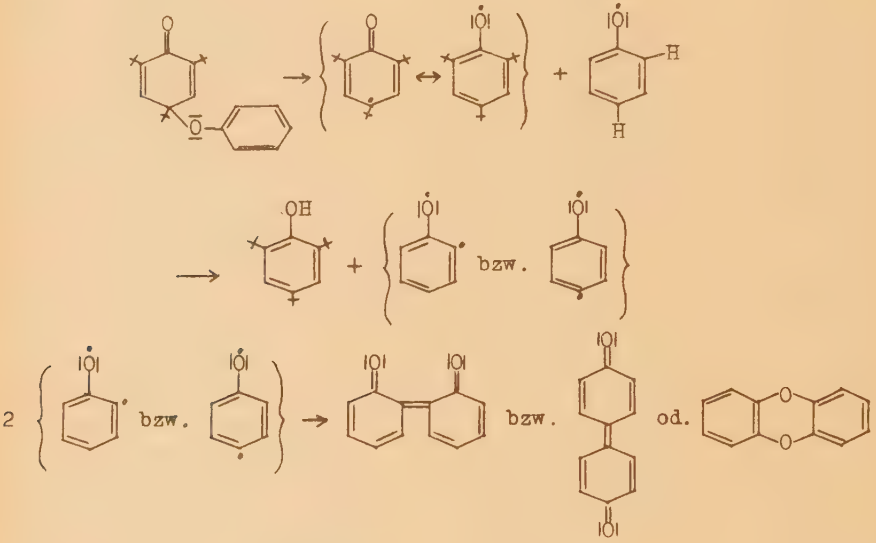
Um der Lösung dieses Problems näher zu kommen, wurden Versuche ausgeführt mit blauem Aroxyl in benzolischer Lösung bestimmten Radikalgehalts und benzolischen Phenollösungen bekannter Konzentration. Dabei ergab sich, dass das zur Entfärbung notwendige Molverhältnis von Radikal zu Phenol etwas um den Wert 2:1 schwankt, je nachdem das Phenol vorgelegt und mit dem Radikal titriert wird oder umgekehrt. Da stets das Verhältnis 2:1 eingehalten wurde, waren die Mischungen der Lösungen je nach der Art der Vereinigung gelb oder grün. Nachdem das Lösungsmittel durch Abdunsten bei Zimmertemperatur oder Abziehen im Vakuum vorsichtig entfernt worden war, hinterblieben als Rohprodukt hellgrüne Kristallmassen, die bei ungefähr 120° schmelzen (115-120, 118-122° usw.). Beim langsamen Erhitzen auf noch höhere Temperatur färben sie sich blau.

Nach Aufnehmen der sehr leichtlöslichen Substanz in Methanol bei Zimmertemperatur und Einengung der Lösung durch Abdunsten eines Teils des Lösungsmittels bei Zimmertemperatur bzw. Zusatz von etwas Wasser erhält man beim längeren Abkühlen eine ebenfalls noch grünliche Substanz, deren Schmelzintervall einige Grade tiefer liegt. Doch färbt auch sie sich beim Weitererhitzen blau. Nochmaliges vorsichtiges Umkristallisieren aus Methanol lässt den Schmelzpunkt der Substanz auf über 120° ansteigen. Dabei zeigt sie die Blaufärbung nicht mehr. Schliesslich erhält man hellgelbe körnige Kristalle oder auch farblos-bläuliche Nadeln. Beide Kristallarten erwiesen sich nach Analyse und IR-Spektrum als 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol-(1).

Der Versuch einer säulenchromatographischen Trennung des sich beim Umkristallisieren zersetzenden Rohprodukts führte zu keinem anderen Ergebnis.

Das IR-Spektrum des grünen, unreinen Rohprodukts zeigt wie alle anderen Chinoläther keine OH-Schwingungsbande, aber die chinoide Doppelbande bei 1670/cm (6μ), (vgl.Abbildd.8 u.9, S.43)[24]. Wenn auch dieser Befund sehr vorsichtig aufgenommen werden muss, da die Substanz u.a. durch das ein ganz ähnliches Spektrum liefernde Peroxyd des Radikals verunreinigt sein

kann (Aufarbeitung an der Luft!), so scheint es doch, als liesse sich aus blauem Radikal und Phenol der Chinoläther herstellen, welcher sich beim Versuch seiner Reinigung zersetzt. Die Zersetzung, bei der 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol entsteht, könnte im einfachsten Fall nach folgendem Mechanismus verlaufen:



Für eine primäre radikalische Dissoziation des grünen Produkts in blaues Aroxyl und ein instabiles Phenoxyl spricht nicht nur das Auftreten der blauen Radikalfarbe beim Erhitzen der trockenen Substanz, sondern auch der Befund, dass die methanolische Lösung sich beim Erwärmen intensiver dunkelgrün färbt[60].

---

60) Nach mündlicher Mitteilung von K.Schurr werden auch die violetten Lösungen der in analoger Weise hergestellten, sehr unbeständigen Dehydrierungsprodukte von α-Naphthol und Derivaten innerhalb weniger Minuten grünstichig.

Das instabile Phenoxyl könnte sich durch Abgabe des o- oder p-ständigen Wasserstoffatoms an das stabile Aroxyl stabilisieren, wodurch neben dem 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol das o- bzw. p-Diphenochinon entstehen könnte. Auch die Bildung von Dibenzdioxan wäre denkbar. Da jedoch bisher keine dieser Verbindungen nachgewiesen werden konnte, ist eher eine andere Sekundärreaktion des instabilen Phenoxyls anzunehmen, die z.B. im Angriff des Lösungsmittels (Methanol!) oder in der Bildung höhermolekularer Verbindungen bestehen kann. Vielleicht liegt hier eine Parallele vor zu der ebenfalls komplizierten Umsetzung des blauen Aroxyls mit α-Naphthol[24,60] und der des Radikals IIa mit Hydrochinon (s.S.31).

b) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd (4-Formyl-2.6-di-tert.-butyl-phenol-(1))[61]

Um die Reaktion des blauen Radikals mit diesem Hydroxyaldehyd zu erproben, wurde aus Löslichkeitsgründen eine methanolische Lösung des letzteren mit einer ätherischen Radikallösung vereinigt.

Mischt man die Stoffe im üblichen Verhältnis 2:1, so ist die Lösung auch nach eintägigem Stehen noch tief blau. Erst die Zugabe eines etwa 20-proz. Überschusses an Aldehyd bewirkt innerhalb weniger Stunden Farbaufhellung nach gelb. Die entfärbte Lösung kann wieder dehydriert und zum zweiten Mal mit dem 4-Formyl-phenol versetzt werden.

Die Aufarbeitung liefert als Rohprodukte dunkelrote Nadeln vom Schmelzpunkt 236-238° und ein gelbes Kristallgemenge vom Schmelzpunkt 142-149°, das 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol enthält (Blaufärbung einer gelösten Probe beim Schütteln mit Blei-(IV)-oxyd).

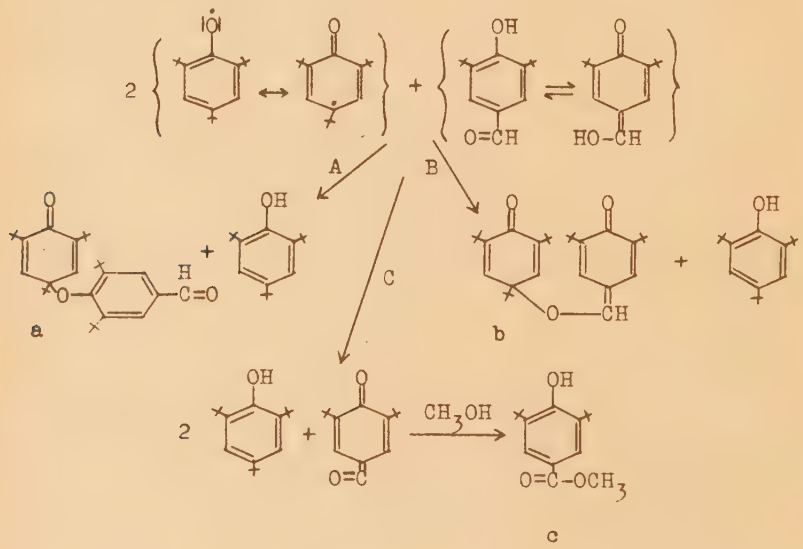
---

61) T.W.Campbell u. G.M.Coppinger, J.Amer.chem.Soc.74, 1469(1952).

Die hochschmelzenden dunkelroten Nadeln erweisen sich nach Umkristallisation aus wässrigem Äthanol als 3.3'-5.5'-Tetra-tert.-butyl-dipheno-chinon vom Schmelzpunkt 241-243° (Schmp.$_{Lit.}$ 245-247°)[62].

Die gelbe Kristallmasse lässt sich durch wiederholtes Umlösen aus Methanol in 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol und in farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 160.5 - 162.5° trennen.

Da das 4-Formyl-2.6-di-tert.-butyl-phenol-(1) auch aus der tautomeren "Chinomethid"- oder "Vinylalkohol"-form reagieren kann, bestehen verschiedene Reaktionsmöglichkeiten:

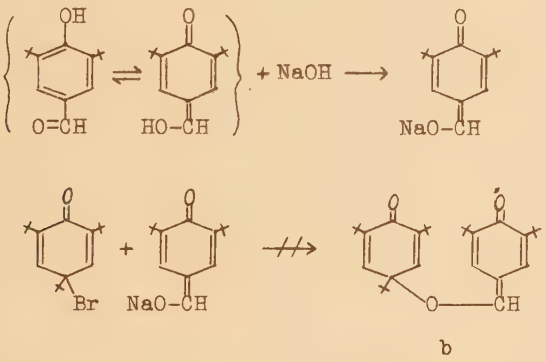


Der Weg A führt zur Bildung des normalen Chinoläthers a, dessen Entstehung aber wegen der freien Aldehydgruppe und wegen der sterischen Hinderung der Phenolkomponente wenig wahrscheinlich ist.

---

62) H.Hart u. F.A.Cassis, J.Amer.chem.Soc. 73, 3179 (1951).

Die auf dem Wege B erhaltene dimere Verbindung b wäre ein Derivat des "Vinylalkohols". Es wurde versucht, sie durch Kochen der mit Natronlauge herstellbaren Natriumverbindung des 4-Formyl-phenols[63] mit 4-Brom-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) in Tetrahydrofuran zu synthetisieren:



b

Nach der Aufarbeitung konnten jedoch nur das oben erwähnte Diphenochinon und der Ausgangsaldehyd mit dem Schmelzpunkt 185-188° erhalten werden.

Die beiden Formulierungen a und b kommen aber nicht in Frage, da sie weder mit der Analyse der gefundenen Verbindung noch mit ihrem IR-Spektrum (s.Abbild.18, S.76) zu vereinbaren sind, das zwar bei 1695/cm (5.9μ) (2) eine Bande, aber bei 3570/cm (2.8μ) (1) auch die sterisch gehinderten Phenolen zugehörige OH-Bande zeigt.

Nach Analyse und IR-Spektrum handelt es sich um den von O.Dold beschriebenen Methylester der 4-Hydroxy-

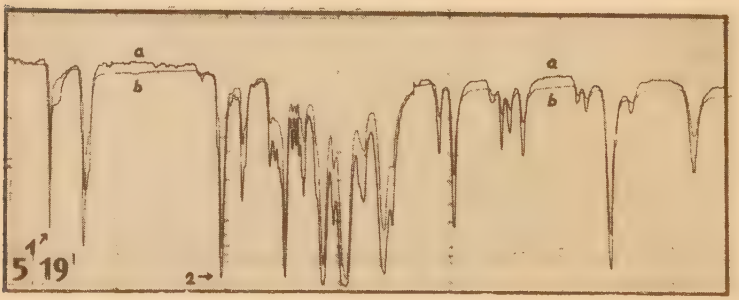
---

63) G.R.Yohe, J.E.Dunbar, R.L.Pedrotti, F.M.Scheidt, F.G.H.Lee u. E.C.Smith, J.org.Chemistry 21, 1289 (1956). Die Natriumverbindung liegt nach K.Ley, Angew.Chem. 70, 74 (1958) in ihrer tautomeren, chinoiden Form vor.

3.5-di-tert.-butyl-benzoesäure[64] (Verbindung c der Formelreihe S.74), der dasselbe Spektrum besitzt und mit den farblosen Kristallen keine Schmelzpunktsdepression gibt (Schmp. 161-162.5°, Lit.).

Der Reaktionsmechanismus wird also folgender sein (Weg C): Zwei Molekeln blaues Aroxyl dehydrieren eine Phenolmolekel an beiden reaktiven Gruppen. Das entstehende Keten addiert das als Lösungsmittel verwendete Methanol, wodurch der aromatische 4-Hydroxy-carbonsäureester c entsteht. Das Diphenochinon bildet sich in einer Nebenreaktion durch Abspaltung der Formyl- oder der =CH-OH -Gruppe während der Dehydrierung.

Die Beteiligung des Methanols an der Reaktion zeigt sich auch daran, dass in benzolischer Lösung keine Umsetzung des blauen Radikals mit dem Aldehyd stattfindet[65].



Abbild.18. IR-Spektrum des 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzoesäure-methylesters, gemessen in KBr
Kurve a: Herstellung aus Aroxyl, 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd und Methanol
Kurve b: Vergleichssubstanz[64]

---

64) O.Dold, Dissertation Freiburg 1958.
65) Mündliche Mitteilung von U.Heilmann.

Die Notwendigkeit eines Überschusses an Aldehyd, der zur Entfärbung des Radikals erforderlich ist, wird wohl in (durch die Anwesenheit des Diphenochinons begünstigten) Nebenoxydationen des "Phenol-Aldehyds" begründet liegen, die einerseits über instabile Aroxyle zu höhermolekularen Produkten und andererseits zu trisubstituierter Benzoesäure führen können.

Die Bildung des Methylesters durch Veresterung dieser Benzoesäure ist unwahrscheinlich, da die Reaktion in neutralem Medium stattfindet. Ausserdem bleibt in der Hauptreaktion die phenolische Hydroxygruppe sicher nicht unangegriffen. Es ist jedoch überraschend, dass die Umsetzung trotz der zwei beweglichen Wasserstoffatome des Aldehyds so langsam verläuft. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dürfte die Lösung der C-H-Bindung der Formylgruppe sein.

4. Umsetzung mit enolisationsfähigen Verbindungen

a) Ascorbinsäure

Nach der Umsetzung von Aroxylen mit Phenolen und der des Radikals IIa mit Ascorbinsäure (s.S.32) wurde auch die Reaktion zwischen diesem Endiol und dem blauen Radikal untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Reaktion viel langsamer als mit Phenolen oder Thiophenolen (s.S.59) verläuft, aber im Vergleich zu IIa doch etwas rascher. Die Farbe der Mischung einer benzolischen Radikallösung mit einer methanolischen Ascorbinsäurelösung ist einige Minuten nach der Vereinigung grüngelb, wenn auf 1 Mol der Säure 2 Mol Radikal entfallen. Durch Zusatz von Wasser kann die Benzolschicht von der wässrigen Schicht getrennt werden. Nach Abziehen des organischen Lösungsmittels erhält man genau die Menge des eingesetzten Radikals als 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol-(1) wieder. Das blaue Aroxyl wird also wie das Radikal IIa durch

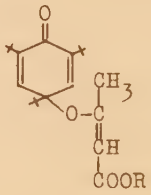
durch Ascorbinsäure quantitativ zum entsprechenden Phenol reduziert:

Die gegenüber dem Radikal IIa etwas erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit entspricht der grösseren Dehydrierungskraft des blauen Aroxyls (vgl.dazu S.38).

Die auch hier als zweites Umsetzungsprodukt enstandene Dehydroascorbinsäure wurde nicht isoliert[25].

b) Acetessigester

Da eine Reaktion zwischen dem Endiol Ascorbinsäure und blauem Aroxyl eintritt, wurde versucht, dieses mit dem Acetessigester umzusetzen. Falls dieser hierbei aus seiner Enolform reagiert, könnte entsprechend der Chinolätherbildung der nachstehend formulierte ungesättigte Alkyläther entstehen:



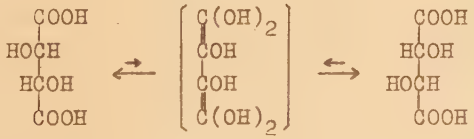
Der Versuch zeigte jedoch, dass die ätherische Lösung beider Reaktionspartner auch bei zehnfachem Überschuss an Acetessigester (bezüglich des Molverhältnisses Radikal zu Acetessigester wie 2:1) nach achttägigem Stehen bei Zimmertemperatur noch nicht entfärbt war. Im Gegensatz zu Ascorbinsäure reagiert also Acetessigester unter diesen Bedingungen nicht mit blauem Aroxyl.

5. Umsetzung mit H-aciden Verbindungen

a) Weinsäure

Wie die Reaktionen zwischen Aroxylen und Salzsäure (vgl.S.13,35)[10], Phenolen (vgl.S.37,70)[24], Thiophenolen (vgl.S.45,59)[53] und Ascorbinsäure (vgl.S.32,77) nahelegen, könnte man daran denken, dass bei diesen Umsetzungen, bei denen das Ausgangsphenol des Radikals zurückgebildet wird, die Acidität des Wasserstoffatoms des Reaktionspartners eine Rolle spielt, auch in den Fällen, in denen ein radikalischer Mechanismus angenommen wird.

Aufgrund dieser Überlegung darf auch eine Reaktion des blauen Aroxyls mit Weinsäure erwartet werden. Diese Reaktion erscheint ausserdem deshalb wahrscheinlich, weil man annimmt, dass bei der Racemisierung einer optisch aktiven Weinsäure die Bildung der beiden enantiomorphen Formen über ein inaktives Di-enol verläuft[66], das die Endiolgruppierung der Ascorbinsäure doppelt enthält:



D-(l)-Weinsäure inaktiv L-(d)-Weinsäure

Die Mischung einer ätherischen Lösung des Radikals mit einer methanolischen Lösung von D-Weinsäure, die die Stoffe im Molverhältnis 4:1 enthielt, war jedoch nach eintägigem Stehen noch tiefblau. Nachdem durch Zusatz von Weinsäure das Molverhältnis auf 2:1 gebracht war, und nach weiteren

---

66) Vgl.z.B. L.F.Fieser u. M.Fieser, Lehrbuch der organischen Chemie, S.291, Verlag Chemie, Weinheim 1954.

2 Tagen gegenüber der Kontroll-Radikallösung, welche selbstverständlich die gleiche Menge Methanol enthielt, keine Farbaufhellung festgestellt werden konnte, wurde ein grösserer Überschuss der D-Weinsäure zugegeben (Verhältnis 4:7) und wegen deren beschränkten Löslichkeit in Äther-Methanol die Reaktionsmischung geschüttelt. Nach 12-tägigem Schütteln war die Lösung immer noch blau und sogar noch tiefer gefärbt als die Kontrollösung. Das blaue Aroxyl reagiert also bemerkenswerterweise nicht mit der hydroxylreichen Weinsäure[67].

Dieser Versuch beweist gleichzeitig für die Umsetzung des Radikals mit 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd (s.S.73), dass das Methanol als Molekel vom Aldehyd bzw. dessen Dehydrierungsprodukt aufgenommen und es nicht etwa vom blauen Aroxyl zum Methoxyl-Radikal dehydriert wird und als solches in die Reaktion eingreift. Die Annahme des dort vorgeschlagenen Reaktionsweges (C) wird dadurch gestützt.

Hier sei noch erwähnt, dass in Handversuchen auch geprüft wurde, ob das blaue Aroxyl mit Chloralhydrat $Cl_3C\text{-}CH(OH)_2$ reagiert. Da in Methanol gelöstes Chloralhydrat bei der Mischung mit einer ätherischen Radikallösung zum Teil wieder ausfiel, wurde es in Pyridin gelöst und auch auf diese Weise zur Radikallösung gegeben. In beiden Fällen trat keine Entfärbung der blauen Mischung ein.

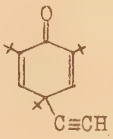
b) Acetylen

Da ein saures Wasserstoffatom nicht nur in der Hydroxy- und Sulfhydrylgruppe vorkommen, sondern auch an Kohlenstoff gebunden sein kann, wurde die Umsetzung von blauem Aroxyl auch mit solchen Verbindungen versucht. Bei Verwendung von

---

67) Unter der Annahme, dass die Reaktions- und die Kontrolllösung gleich rein oder auch in gleichem Masse verunreinigt waren, könnte man sogar von einer Stabilisierung des blauen Radikals durch Weinsäure sprechen.

Acetylen könnte im einfachsten Fall 4-Oxo-1.3.5-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-yl-acetylen entstehen:



In eine Lösung des Radikals in Äther wurde durch eine unten im Gefäss befindliche Fritte ein Acetylenstrom eingeleitet. Als sich nach 25-stündiger Begasung keine Aufhellung der tiefblauen Lösung zeigte, wurde der Versuch abgebrochen.

Nach diesem Misserfolg wurde die Umsetzung mit dem etwas H-acideren Phenylacetylen C_6H_5-C≡CH versucht. Nachdem der 2:1-Ansatz nach 28 Stunden noch tiefblau war, wurde die vierfache Menge Phenylacetylen noch dazu gegeben. Trotz dieses Überschusses war die Lösung erst nach mehreren Tagen gelb. Bei der Aufarbeitung konnten nur das Phenylacetylen und etwas Peroxyd des blauen Aroxyls isoliert werden.

Eine neue Reaktionsmischung, die das Phenylacetylen in vierfachem Überschuss enthielt, wurde im Autoklav auf etwa 70° erwärmt. Beim Öffnen und Leeren des Autoklaven nach 20 Stunden war die Lösung immer noch blaugrün.

Dieses negative Ergebnis deutet darauf hin, dass eine C-H-Acidität offenbar nicht massgebend für den Reaktionsablauf ist.

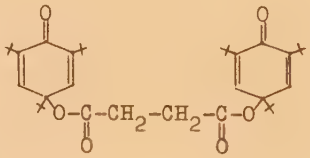
Um der Frage der Existenz solcher Acetylenverbindungen des Aroxyls nachzugehen, sind Versuche mit CH_3C≡CNa und 4-Brom-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) [8] im Gange.

6. Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid

Auch das Maleinsäureanhydrid mit den beiden durch den Elektronensog der benachbarten Carbonylgruppen aktivierten Wasserstoffatomen reagiert bei Zimmertemperatur nicht mit

dem Aroxyl. Eine Lösung beider Stoffe, die das Säureanhydrid im Überschuss enthält, wird erst nach etwa 1 Woche unter Zersetzung des Radikals gelb. Bei UV-Bestrahlung tritt die Entfärbung schon nach 15 Stunden ein, ohne dass ein fassbares Reaktionsprodukt mit Maleinsäureanhydrid entsteht.

Dagegen scheint bei höherer Temperatur eine Reaktion einzutreten. W.R.Hatchard und Mitarbb. berichten über Versuche im Druckgefäss[68], in dem sie eine benzolische Lösung von 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol und Maleinsäureanhydrid mit Blei-(IV)-oxyd 18 Stunden auf 80° erwärmten. Die Aufarbeitung der gelben Reaktionslösung lieferte verschiedene ungeklärte, kristallisierte Produkte, unter denen sich das 4-Hydroxy-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (s.S.17)[11] und vielleicht ein Succinat der Formel



befinden sollen.

7. Umsetzung mit Phenylhydrazin und einigen Aminen

Nachdem ein Handversuch gezeigt hatte, dass Phenylhydrazin die blaue Lösung des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyls-(1) entfärbt, wurde die Umsetzung in geeignetem Massstab durchgeführt und die zur Entfärbung notwendigen Mengen beider Stoffe genau bestimmt.

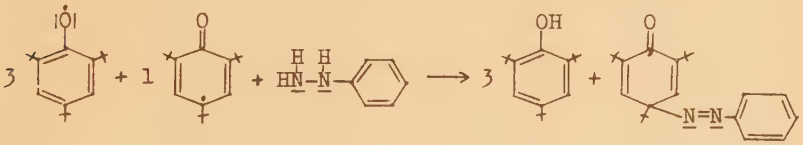
Das in Äther oder Benzol gelöste Radikal ist entfärbt, wenn auf 4 Mol Radikal 1 Mol Phenylhydrazin zugesetzt ist.

---

68) W.R.Hatchard, R.D.Lipscomb u. F.W.Stacey, J.Amer.chem.Soc. 80, 3636 (1958).

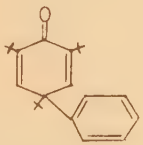
Nach der "Titration", die sich durch plötzlichen Farbumschlag von blau nach gelb auszeichnet, liegen 3 von 4 Mol blauem Radikal als 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol vor. Das zeigt sich am neuen Verbrauch von Phenylhydrazin, den man nach Dehydrierung des entstandenen Ausgangsphenols zur abermaligen Entfärbung der Lösung benötigt und der genau 75 % des ersten beträgt. Die Titration lässt sich auch hier noch mehrere Male wiederholen, wobei jedesmal an Reduktionsmittel 75 % der vorhergehenden Menge verbraucht werden.

Die Annahme, dass - ähnlich der Chinolätherbildung - nach folgender Formelreihe eine Azoverbindung entsteht,



hat sich nicht bestätigt. Denn das nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt, ein goldgelbes, schlecht kristallisierendes Öl, erwies sich als stickstofffrei. Tatsächlich konnte daraufhin die Abspaltung kleiner Gasbläschen während der Umsetzung beobachtet werden. Sie wurden in einem an das Reaktionsgefäss angeschlossenen Azotometer aufgefangen. Die Stickstoffentwicklung geht sehr langsam vor sich. Bis zur Entfärbung sind etwa 70-80 % der Menge Stickstoff entwichen, die man nach mehrstündigem Stehenlassen erhält. Diese auf Normalbedingungen reduzierte Gesamtmenge entspricht dem Stickstoffgehalt des zur Titration verbrauchten Phenylhydrazins.

Die Bildung der chinoiden Phenylverbindung



bei dieser Reaktion ist jedoch fraglich, da es bisher nicht

gelang, aus den Reaktionslösungen ein reines Produkt zu isolieren.

Die rasche und in definierten Mengenverhältnissen verlaufende Umsetzung mit Phenylhydrazin liess es nicht ausgeschlossen erscheinen, dass nicht nur Hydrazinderivate sondern auch Amine mit dem blauen Aroxyl reagieren.

Eine Lösung des Radikals wurde daher auf drei Schlenkrohre verteilt und dem ersten auf 2 Mol Radikal 1 Mol Diphenylamin C_6H_5-NH-C_6H_5 und dem zweiten die gleiche Menge Dicyclohexylamin C_6H_{11}-NH-C_6H_{11} zugesetzt. Die Radikallösung im dritten Rohr diente zur Kontrolle. Die Farbe aller drei Lösungen war erst nach 16 Tagen grün.

Auch mit dem Harnstoff wurde die Umsetzung versucht. Die Mischung einer ätherischen Radikallösung mit einer methanolischen Harnstofflösung mit dem Molverhältnis von Radikal zu Harnstoff wie 2:1 zeigte nach einem Tag keine sichtbare Farbaufhellung. Als die Harnstoffmenge verdreifacht war, trat innerhalb mehrerer Tage allmähliche Verfärbung nach gelb auf.

Ein 1:1-Ansatz und die zugehörige Kontrollösung waren nach 4 Tagen noch hellblau. Nach insgesamt 5 Tagen war die Kontrollösung gelb, während bei der harnstoffhaltigen Lösung erst nach insgesamt 10 Tagen die gelbe Farbe auftrat. Es ist also festzustellen, dass der Harnstoff gegenüber dem blauen Aroxyl völlig resistent ist.

Nach den bisherigen Erfahrungen reagiert das Radikal nur dann mit einem Amin, wenn dieses wie im Falle des Phenylhydrazins ein starkes Reduktionsmittel darstellt.

8. Umsetzung mit aliphatischen Diazoverbindungen

a) Diazomethan

Bei der Umsetzung des 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butylphenoxyls-(1) (IIa) mit Diazomethan wird nur dann ein Reaktionsprodukt erhalten, wenn man die Lösung beider Stoffe belichtet

(s.S.46). Es entsteht eine stickstofffreie, "dimere" Verbindung, in der mindestens ein Aroxylrest chinoid vorliegt.

Setzt man den Versuch mit dem blauen Aroxyl in Äther an und belichtet mit einer Quecksilberdampf-Tauchlampe, so tritt nach einigen Stunden Gelbfärbung der Lösung ein. Aus solchen belichteten Lösungen erhält man in geringen Mengen verschiedene Kristallfraktionen mit breiten und je nach Versuchsbedingungen schwankenden Schmelzbereichen. Bei diesen unreinen Produkten, die kein Ausgangsphenol darstellen, scheint es sich nach den IR-Spektren um chinoide Stoffe zu handeln. Vielleicht wird ihre Zusammensetzung durch Reaktionen des Diazomethans mit dem Lösungsmittel während der Belichtung beeinflusst[69].

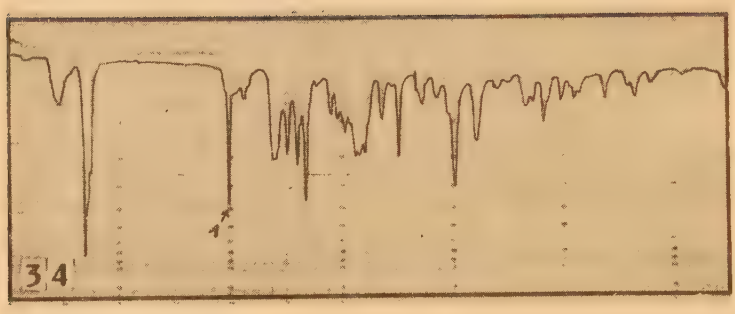
Lässt man dagegen die ätherische Lösung des Radikals und des Diazomethans im geschlossenen Gefäss im Dunkeln stehen, so wird sie nach 8-24 Stunden gelb. Die Grösse des Diazomethanüberschusses beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit.

Bei der Aufarbeitung erhält man nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Dioxan grosse, farblose Kristalle, die von 142-145° unter starkem Gasen schmelzen (Isobutylenabspaltung, s. weiter unten). Die Schmelze ist blau. Eine Lösung des Stoffs färbt sich beim Erwärmen ebenfalls blau. Durch dieses Auftreten der Radikalfarbe macht sich wie bei den Chinoläthern eine teilweise thermische Dissoziation bemerkbar (vgl.S.41)[24].

Das IR-Spektrum (s.Abbild.19, S.86) zeigt bei 1670/cm (6μ) (1) eine einzelne starke Bande, während Anzeichen einer OH-Schwingung fehlen[35].

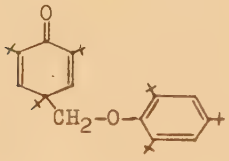
---

69) H.Meerwein, H.Rathjen u. H.Werner, Ber.dtsch.chem.Ges. 75, 1610 (1942).

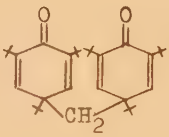


Abbild.19. IR-Spektrum der aus 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl-(1) und Diazomethan erhaltenen Verbindung, gemessen in KBr[35)]

Da die Substanz stickstofffrei ist und nach der Molgewichtsbestimmung zwei Aroxylreste enthalten muss, kommen für sie die folgenden Strukturen in Frage:



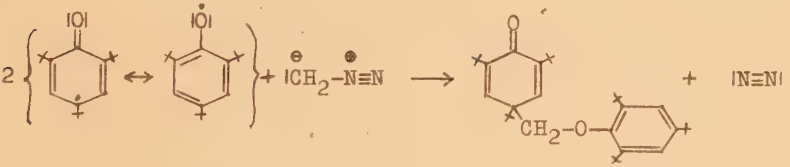
a



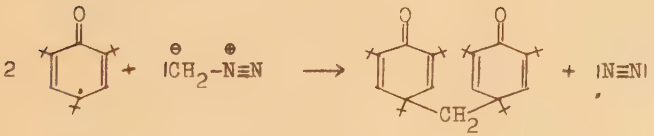
b

Die beiden Formulierungen a und b kann man sich entstanden denken durch Anlagerung von Methylen, das sich durch Spaltung des Diazomethans unter Entweichen gasförmigen Stickstoffs bildet, an eine chinoide und eine benzoide Radikal-

molekel (Struktur a) bzw. an zwei chinoide Radikalmolekeln (Struktur b):



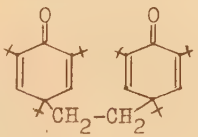
a



b

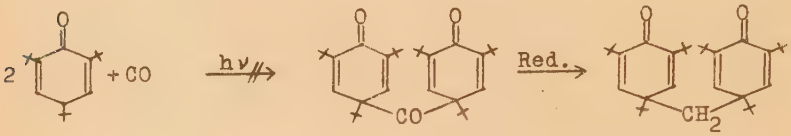
Zwischen den beiden möglichen Strukturen a und b kann wie im Falle der aus dem violettroten Radikal IIa mit Diazomethan sich bildenden Methylenverbindung nicht sicher entschieden werden (vgl. dazu S.48). Da nach allen Erfahrungen bei den Aroxylen die Reaktion aus der mesomeren chinoiden Form begünstigt erscheint und bisher kein Chinoläther mit einem 2.6-di-tert.-butylierten Phenolrest gefasst werden konnte (vgl. dazu S.55), wird die symmetrische, doppeltchinoide Formulierung (b) bevorzugt.

Das Ergebnis der Elementaranalyse lässt sich allerdings auch mit einer Struktur vereinbaren, bei der die beiden Radikalhälften nicht über Methylen, sondern durch eine Äthanbrükke verknüpft sind:



Um diese Frage zu entscheiden und gleichzeitig der Lösung

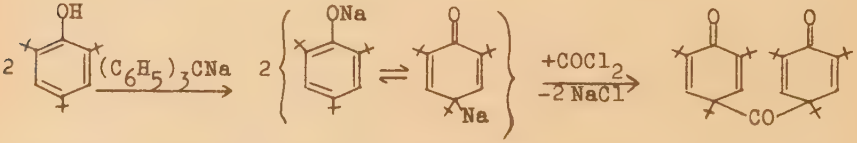
des Strukturproblems näherzukommen, wurde versucht, die Methylenverbindung auf andere Weise herzustellen, und zwar durch Reduktion der entsprechenden Carbonylverbindung:



Zur Herstellung dieses Ketons wurde ein Strom von Kohlenmonoxyd durch die ätherische Radikallösung geleitet und zur Anregung des CO mit UV-Licht bestrahlt. In einem Fall war die Lösung nach einer 3/4 Stunde gelb, in einem anderen nach 3 Stunden. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein rotbraunes Öl mit gelbem, halbkristallinen Anteil zurück. Dieses Rohprodukt enthält das Ausgangsphenol, wie die Blaufärbung einer gelösten Probe beim Schütteln mit Blei-(IV)-oxyd beweist. Sein Anteil wurde über das Radikal jodometrisch zu 13 % bestimmt. Eine andere Verbindung konnte aus diesen Ansätzen nicht gefasst werden.

Zur Kontrolle wurde eine reine Radikallösung bis zur Entfärbung UV-bestrahlt, was nach einer Stunde erreicht war. Der Phenolgehalt des gleich aussehenden Rohprodukts lässt sich zu 12 % ermitteln. Er ist also unabhängig von der Anwesenheit des Kohlenoxyds. Daraus kann man schliessen, dass das CO nicht an der Reaktion teilgenommen hat.

Als eine zweite Möglichkeit die Carbonylverbindung zu gewinnen, erschien die Umsetzung des 2.4.6-Tri-tert.-butylnatriumphenolats mit Phosgen $COCl_2$:



Aus dem in absolutem Äther gelösten Phenol wurde durch Austitrieren mit Triphenylmethylnatrium-Lösung das Phenolat bzw.

seine tautomere chinoide Form dargestellt und mit Phosgen 3 Stunden lang begast. Danach war die Lösung grünblau und hatte einen farblosen Niederschlag ausgeschieden. Dieser erwies sich als Natriumchlorid. Die Menge des entstandenen Natriumchlorids entsprach nahezu der berechneten Menge. Aus der Ätherlösung konnten Triphenylmethan und mehrere farblose Kristallfraktionen isoliert werden, die zum Teil schwerlöslich in organischen Solventien wie auch in Wasser waren und Schmelzpunkte von 170-210° besassen. Sie wurden wegen ihrer Uneinheitlichkeit und geringen Menge nicht weiter untersucht.

Nachdem die Aufklärung der Struktur des aus blauem Radikal und Diazomethan erhaltenen Stoffes mit diesen wenigen Syntheseversuchen nicht zu lösen war, wurde versucht, das Problem durch Abbau der Verbindung zu lösen.

Die Überlegung, dass durch kräftige Oxydation vielleicht neben 2.6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) ein nachweisbares Oxydationsprodukt der Methylengruppe entstehen könnte, hat allerdings nicht zum Ziel geführt, denn die Aufarbeitung einer Lösung der Verbindung in warmem Eisessig, die mit konz. Salpetersäure behandelt worden war, lieferte nur das Peroxyd des blauen Radikals.

Schliesslich wurde die neue Substanz unter Stickstoff thermisch zersetzt. Bei Temperaturen des Heizbades von 140° an färbt sie sich blau und spaltet ein Gas ab, das aufgefangen wurde. Es konnte gaschromatographisch einwandfrei als Isobutylen identifiziert werden. Aus der zersetzten, unter Stickstoff erkalteten Substanz wurden rosafarbene Kristalle vom Schmelzpunkt 202-204° (ohne Gasen) erhalten. Die Schmelze ist gelblich. 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol wurde nicht gefunden.

Aus dem nach Rast bestimmten Molgewicht, das auf eine zweikernige Substanz deutet, dem IR-Spektrum, das eine chinoide Bande, aber keine OH-Bande zeigt,
und aus der Analyse kann keine weitere Aussage über die Struktur des Zersetzungsprodukts gemacht werden, da bei Abspaltung einer tert.-Butylgruppe als Isobutylen die Analysenwerte sich kaum gegenüber denen der Ausgangsverbindung ändern.

Als sicher darf gelten, dass eine chinoid gebundene tert.-Butylgruppe abgespalten wird.

Ein anderer Zersetzungsversuch, bei dem die Heizbadtemperatur gleich lang auf derselben Höhe gehalten wurde, lieferte hellgelbe Kristalle, die von 180-225° schmelzen. Während des Schmelzens ist ab etwa 215° schwaches Gasen zu beobachten. Trotz mehrmaligen Umkristallisierens wurde kein reineres Produkt erhalten.

Die Uneinheitlichkeit der Zersetzungsprodukte legt die Vermutung nahe, dass die thermische Zersetzung nicht vollständig war. Deshalb wurde bei der Erhitzung einer neuen Probe der Methylenverbindung die Temperatur des Ölbads $2\frac{1}{2}$ Stunden lang auf 250° gehalten. Das erkaltete und in Petroläther gelöste Rohprodukt wurde an basischem Aluminiumoxyd adsorbiert. Die Eluierung mit Petroläther führte zu einer farblosen, schwerlöslichen Substanz, die bei 272-274° unter Gasen schmilzt. Benzol als Eluierungsmittel löste ein braunes Öl aus der Säule, Äther ein schwarzes Produkt und Methanol schliesslich ein hellbraunes Öl. Diese Fraktionen konnten nicht zum Kristallisieren gebracht werden.

Da die thermische Zersetzung der aus blauem Aroxyl und Diazomethan entstehenden und als Bis-[1.3.5-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)-yl-(1)]-methan aufgefassten Verbindung (Formel b, s.S.87) nicht einheitlich und reproduzierbar verläuft und ihre Synthese auf den beschriebenen Wegen nicht gelang, wurde die weitere Untersuchung dieser Verbindung zurückgestellt.

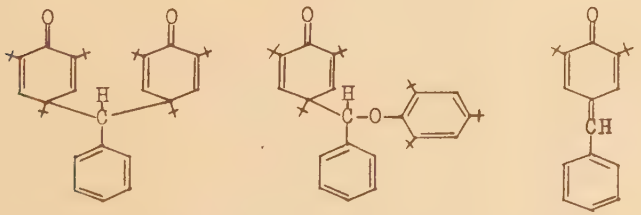
b) Phenyldiazomethan

Auch Phenyldiazomethan $C_6H_5CHN_2$ wurde mit blauem Radikal umgesetzt, indem die blaue ätherische Radikallösung zu roten Lösung der Diazoverbindung in Äther bis zum Auftreten einer braun-violetten Mischfarbe zugetropft wurde. Nach etwa 12-stündigem Stehen im Dunkeln war die Lösung wieder rot, worauf

wieder blaues Radikal zugesetzt wurde. Nach 24 Stunden war die Lösung wieder rot und wurde diesmal mit soviel Radikal versetzt, dass die Farbe deutlich blau war. Nachdem dieser Überschuss nach 2 Tagen auch verbraucht war, wurde ein letztes Mal blaues Radikal zur Lösung gegeben und diese nach 2 weiteren Tagen, während der sie wieder rot wurde, aufgearbeitet. Neben etwas Peroxyd des Radikals hatten sich in geringer Menge gelbe Kristalle gebildet, die von 201-202.5° (ohne Blaufärbung und Gasentwicklung) schmelzen. (Sie sind nicht identisch mit der durch thermische Zersetzung erhaltenen Substanz des ungefähr gleichen Schmelzpunkts, (vgl. S.89).) Ihr Infrarotspektrum besitzt bei 1670/cm (6μ) eine Einfachbande. Eine OH-Bande ist nicht vorhanden. Die Bildung von 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol oder von Stilben als einem Zersetzungsprodukt des Phenyldiazomethans wurde nicht beobachtet.

Weitere Ansätze, bei denen auch in umgekehrter Weise die Phenyldiazomethanlösung langsam zur Radikallösung gegeben wurde, lieferten dieselbe stickstofffreie Substanz.

Die Analysenwerte stehen allerdings im Widerspruch zu der erwarteten Struktur der Substanz als einer phenylierten Methylenverbindung



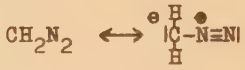
und schliessen auch die Struktur eines Chinomethids, das sich unter Abspaltung einer tert.-Butylgruppe bilden könnte, aus.

Schliesslich wurde auch noch die Umsetzung des Radikals mit Diazoessigester $N_2CH\text{-}CO\text{-}OC_2H_5$ versucht. Doch war ein

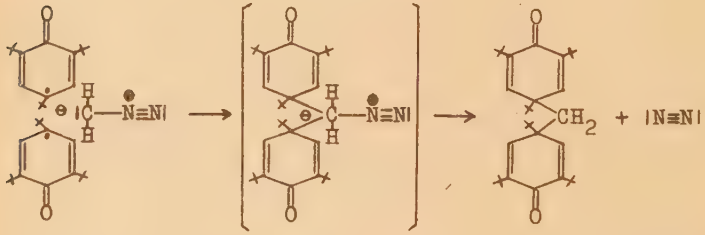
Ansatz, der den Diazoessigester in grossem Überschuss enthielt, nach 8 Tagen noch blau. Eine Reaktion bei Zimmertemperatur ist demnach nicht eingetreten.

c) <u>zum Reaktionsmechanismus</u>

Bei der Bildung der aus Diazomethan mit 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) (IIa) (s.S.46) bzw. mit 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl-(1) (s.S.84) erhaltenen stickstofffreien Substanzen darf angenommen werden, dass das Diazomethan aus einem mesomeren "Diazonium-Carbeniat"-Zustand reagiert:



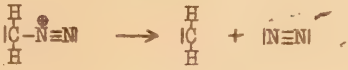
Mit dem freien Elektronenpaar dieser polaren Struktur lagert sich die Diazomethanmolekel an die beiden Einzelelektronen zweier Radikalmolekeln unter Bildung eines intermediären "Diazonium-Carbeniat-Zwitterions" an:



Da in dieser instabilen Zwischenverbindung die Elektronenanordnung des molekularen Stickstoffs schon vorgebildet ist, wird zur Stabilisierung Stickstoff austreten und die Methylenverbindung entstehen.

Vielleicht ist aber auch der erste Schritt der Umsetzung

der Zerfall des Diazomethans in Stickstoff und freies Methylen,



das anschliessend die Brücke zwischen zwei Radikalmolekeln bildet.

Die Annahme dieser Reaktionsweise findet eine gewisse Stütze durch die Arbeiten von H.Staudinger und O.Kupfer[70], die bei der Pyrolyse des Diazomethans im Kohlenoxydstrom Keten fanden, dessen Bildung sie durch Addition von Methylen an CO erklären. Ausserdem fanden H.Meerwein und Mitarbb.[69] bei der Photolyse des Diazomethans in Diäthyläther Äthylen, Äthyl-n-propyläther und Äthyl-isopropyläther, was ebenso für das Auftreten des Methylens spricht. Schliesslich kann die Spaltung des Diazomethans in Methylen und Stickstoff auch katalytisch erfolgen[71].

Da das Methylen CH_2 meist extrem stark elektrophil reagiert, erscheint die angenommene Ausbildung einer Methylenbrücke zwischen zwei chinoiden Radikalen wahrscheinlich. Diese Reaktionsweise entspricht der, die W.Schlenk und C.Bornhardt[72] sowie W.A.Waters[73] für die aus dem Triphenylmethyl-Radikal durch Umsetzung mit Diazomethan erhaltene Verbindung annehmen:

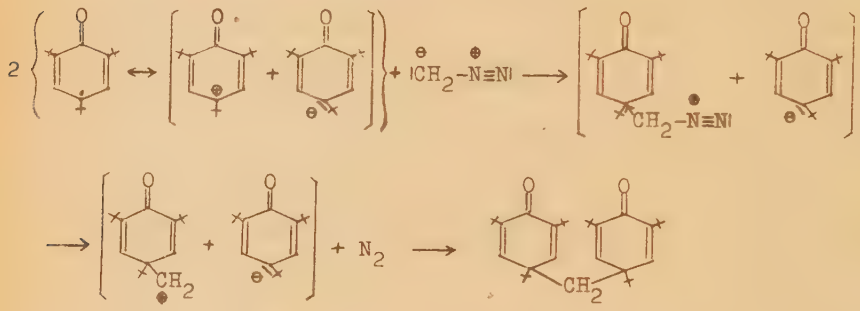
$$2\ (C_6H_5)_3C\cdot + CH_2N_2 \longrightarrow (C_6H_5)_3C\text{-}CH_2\text{-}C(C_6H_5)_3 + N_2$$

Es muss jedoch erwähnt werden, dass nach Analyse und Molgewicht diese Struktur der Verbindung zwar möglich, sie aber im übrigen noch ungesichert ist.

---

70) H.Staudinger u. O.Kupfer, Ber.dtsch.chem.Ges.45,501 (1912).
71) H.Meerwein, Z.angew.Chem. 60, 78 (1948).
72) W.Schlenk u. C.Bornhardt, Liebigs Ann.Chem.394, 183 (1912).
73) W.A.Waters, The Chemistry of Free Radicals, 2.Aufl., S.49, University Press, Oxford 1948.

Zieht man in Betracht, dass das Diazomethan als Lewis-Base im Gegensatz zum Methylen im allgemeinen nucleophil reagiert[74], so kann die Reaktion der Aroxyle mit Diazomethan auch ionisch formuliert werden, wenn man für die gelösten Radikale durch Elektronen-Disproportionierung entstandene Carbenium-Carbeniat-Strukturen annimmt (vgl.dazu S.56,68):



Über die Umsetzung von Diazomethan mit Radikalen schreibt R.Huisgen[74]:

"Hier sind die Informationen denkbar mager. Vom Mangel an systematischen Untersuchungen abgesehen kann man sich des Eindrucks nicht erwehren, dass die Neigung der Diazoverbindungen zur Teilnahme an radikalischen Umsetzungen nicht sonderlich gross ist." - "Nur in geringer Zahl bekannt und auch noch der Sicherung harrend sind Reaktionen der Diazoalkane mit Radikalen."

Bei dieser Sachlage verdient festgehalten zu werden, dass wenigstens die Umsetzung zweier verschiedener Sauerstoffradikale mit Diazomethan gelungen ist. Die Untersuchung der erhaltenen Verbindungen konnte jedoch noch zu keinem Abschluss gebracht werden.

---

74) R.Huisgen, Angew.Chem. 67, 439 (1955).

VII. Magnetische Messungen an freien Radikalen

1. Zur Methodik

Die Messungen der magnetischen Susceptibilitäten wurden nach der von L.C.Gouy angegebenen vertikalen Zylindermethode vorgenommen[19,20]. Die Abbild.20 (s.S.25) zeigt die Anordnung der wesentlichsten Teile der benützten Magnetwaage.

Das Messröhrchen mit der festen oder gelösten Substanz befindet sich, an der linken Schale der Mikrowaage hängend, zwischen den Polen eines Elektromagneten. Nachdem das Messröhrchen justiert und samt seiner Aufhängung austariert ist, wird der Strom eingeschaltet und damit ein starkes inhomogenes Magnetfeld erzeugt, dessen Feldstärke durch vorherige Eichung bekannt ist. Ist die zu messende Substanz paramagnetisch, so wird sie in das Feld hineingezogen, erscheint nun also schwerer, ist sie dagegen diamagnetisch, so wird sie scheinbar leichter. Aus dieser, bei verschiedenen Feldstärken ermittelten scheinbaren Gewichtsdifferenz wird unter Berücksichtigung des dem leeren Glasröhrchen zukommenden scheinbaren Gewichtsunterschieds der Wert der magnetischen Susceptibilität berechnet.

Bei der Messung wird das Röhrchen durch ein Schutzrohr aus Glas gegen Luftzug geschützt. Soll bei höheren Temperaturen gemessen werden, so ersetzt man dieses gewöhnliche Schutzrohr durch ein elektrisch beheizbares, während man für Messungen bei tieferen Temperaturen an seiner Stelle ein Kupferrohr verwendet, das in ein mit dem Kältemittel gefülltes Dewargefäss eintaucht.

Die molare Susceptibilität X_{mol} [75] wird aus den Messdaten nach folgender Formel berechnet:

$$X_{mol} = \frac{2 \cdot l \cdot m}{m \cdot H'^2_{max}} \cdot M \quad [cm^3 g^{-1}]$$

Darin bedeuten l: Höhe der Substanz in cm

m: scheinbare Gewichtsänderung in mg

m: Substanzmenge in g

$H'_{max} = H_{max} \cdot \sqrt{\frac{l}{g}}$: Mass für die maximale Feldstärke (in $Oe \cdot cm^{-\frac{1}{2}} \cdot sec$), deren Wert empirisch durch Messung der scheinbaren Gewichtsänderung eines Stoffes bekannter Susceptibilität bestimmt wird

M: Molgewicht

Dimension v. X_{mol}: $\frac{cm \cdot g}{g \cdot Oe^2 \cdot cm^{-1} sec^2} = \frac{cm^3}{g}$ (spez. Volumen),

weil $Oe^2 = cm^{-1} g sec^{-2}$

Die molare Susceptibilität eines gelösten Stoffes erhält man aus den Grammsusceptibilitäten der Lösung und des reinen Lösungsmittels nach der Mischungsregel:

$$X_{mol,gel} = \frac{100 \cdot X_{Lsg} - (100-p) X_{Lsgm}}{p} \cdot M \quad [cm^3 g^{-1}]$$

Es bedeuten X_{Lsg}: Grammsusceptibilität der Lösung

X_{Lsgm}: Grammsusceptibilität des reinen Lösungsmittels

p: Prozentgehalt der Lösung

Da die molare Susceptibilität X_{mol} sich additiv aus der temperaturabhängigen, molaren paramagnetischen Susceptibilität X^+ und der temperaturunabhängigen, molaren diamagnetischen

---

75) X steht für χ.

Susceptibilität X^- zusammensetzt,

$$X_{mol} = X^+ + X^-$$

gilt für die gesuchte molare paramagnetische Susceptibilität X^+:

$$X^+ = X_{mol} - X^-$$

Zur Bestimmung des diamagnetischen Anteil X^- gibt es zwei Möglichkeiten: entweder addiert man für alle Atome der Verbindung die von P.Pascal[21] empirisch ermittelten Atomsusceptibilitäten unter Berücksichtigung weiterer Korrekturglieder für die verschiedenen Atomgruppierungen und Bindungsarten[20], oder man bestimmt den Susceptibilitätswert der um 1 H-Atom reicheren Verbindung und zieht den Pascalschen Wert für 1 H-Atom ab. Die Ergebnisse beider Methoden stimmen bei einfach gebauten Verbindungen gut überein, differieren bei komplizierteren, z.B. polycyclischen Systemen dagegen beträchtlich. In diesen Fällen ist deshalb der direkten Messung der Vorzug zu geben.

Die molare paramagnetische Susceptibilität X^+ beträgt für ein Radikal mit einem freien, ungepaarten Elektron bei 20°:

$$X^+ = 1280 \cdot 10^{-6} \ [cm^3 g^{-1}]$$

Für ein echtes Doppelradikal, bei dem also eine Wechselwirkung zwischen den beiden Einzelelektronen unmöglich ist, gilt der doppelte Wert der paramagnetischen Susceptibilität wie bei einem Monoradikal ($X_D^+ = 2560 \cdot 10^{-6}$).

Der theoretische Susceptibilitätswert für andere Temperaturen kann nach dem Curieschen Gesetz berechnet werden:

$$X^+ \cdot T = Const \qquad (T=absol.Temp.)$$

Setzt man den gefundenen paramagnetischen Susceptibilitätswert X^+ zu dem theoretischen Wert ins Verhältnis, so erhält man den Radikalgehalt der Verbindung in Prozent.

2. Messergebnisse

a) Lösungsmittel

Zur Herstellung der Lösungen wurden Benzol und Schwefelkohlenstoff verwendet. In der Tab.4 sind einige Messwerte dieser diamagnetischen Lösungsmittel angegeben und in Vergleich gesetzt zu den aus den Pascalschen Konstanten[20,21] errechneten und auch zu den in der Literatur angegebenen Werten.

Tabelle 4. Magnetische Messungen an Lösungsmitteln

Verbindung	Temp. °C	X_{mol} gef $\cdot 10^6$	$X^- \cdot 10^6$ Pascal	$X_{mol} \cdot 10^6$ Literatur
Benzol	20	- 57.2 ±4 %	- 56.9	- 54.8[20]
"	20	- 55.3 ±4 %	- 56.9	- 55.6[76]
CS_2	20	- 40.5 ±4 %	- 36	- 41.1[77]
"	20	- 40.0 ±4 %	- 36	- 44.9[78]
"	20	- 42.2 ±4 %	- 36	
"	46	- 37.4 ±5 %	- 36	
"	46	- 40.9 ±5 %	- 36	
"	46	- 39.2 ±5 %	- 36	

Ein Vergleich zeigt, dass beim Benzol der Pascalsche Wert nur um etwa 3 % von den gefundenen Werten abweicht, während die durchschnittliche Abweichung beim Schwefelkohlenstoff 10 % beträgt.

---

76) J.D'Ans u. E.Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 2.Aufl., Springer Verlag, Berlin-Heidelbg.-Göttg. 1949.

77) D.Hodgman, Handbook of Chemistry and Physics, 28.Aufl., Chemical Rubber Publ.Co., Cleveland, Ohio.

78) G.Meslin, Ann.Chimie Physique (8) 7, 145 (1906).

b) 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl-(1), 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1), 4-Phenyl-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) [29]

Während frisch hergestellte Lösungen dieser drei Aroxyle einen (nach der magnetischen bzw. jodometrischen Methode bestimmten) Radikalgehalt von 98–100 % besitzen, zeigen die magnetischen Messungen, dass von den festen Verbindungen nur das 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl-(1) als praktisch völlig freies Radikal vorliegt (s.Tab.5).

Tabelle 5. Magnetische Messungen an einkernigen Aroxylen

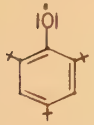
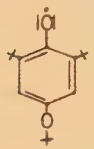
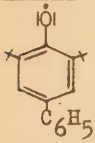
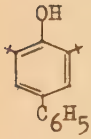
Verbindg.	Temp. °C	X_{mol} gef. $\cdot 10^6$	$X^-\cdot 10^6$ Pascal	$X^-\cdot 10^6$ gem.	$X^+\cdot 10^6$ gef.	$X^+\cdot 10^6$ ber.	Rad.-geh. %
	20	148 ± 4 %	-201		349	1280	27±1
	20	656 ± 4 %	-201		857	1280	67±2
	20	1053 ± 4 %	-201		1254	1280	98±3
	-195	4780 ± 11 %	-201		4981	4810	103.5±11
	20	-358 ± 4 % Mittelwert aus 4 Mess.	-370 -390.5				
	- 78	-381 ± 5 %	-370 -390.5				
	- 78	-379 ± 5 %	-370 -390.5				
(II fest)	-195	-398 ± 11 %	-370 -390.5				
	-195	-390 ± 11 %	-370 -390.5				
IIa 5.5 % Benzol	20	1000 ± 8 %	-205.5 -185	-214 5%	1214	1280	95±8
IIa 16.9 % Benzol	20	860 ± 8 %	-205.5 -185	-214 5%	1074	1280	84±8 78a)
Phenol I	20	-217 ± 4 %	-208.5				

Tabelle 5. Fortsetzung

Verbindg.	Temp. °C	X_{mol} gef. $\cdot 10^6$	$X^-\cdot 10^6$ Pascal	$X^-\cdot 10^6$ gem.	$X^+\cdot 10^6$ gef.	$X^+\cdot 10^6$ ber.	Rad.-geh.%
	20	910 ± 4 %	-204		1114	1280	87±3
	20	797 ± 4 %	-204		1001	1280	78±3
	20	-198 ± 4 %	-207				

Beim blauen Aroxyl gelang die Darstellung einer reinen Verbindung erst nach vielen Versuchen, und zwar durch Enthalogenierung der 4-Bromverbindung mit frisch gefälltem Silber (vgl.S.12)[8]. Zwei Messwerte von unreinen Verbindungen betrugen 27 bzw. 67 %. Bei ihnen wurde der Radikalgehalt nach den magnetischen Messungen zur Kontrolle jodometrisch bestimmt. Dabei ergab sich ein Radikalgehalt von 23 bzw. 63.5 %. Die Ergebnisse der beiden grundsätzlich verschiedenen Methoden stimmen also gut überein.

Das Abkühlen des festen blauen Aroxyls bewirkt keine Abnahme des Radikalgehalts, wie die Messung bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs zeigt.

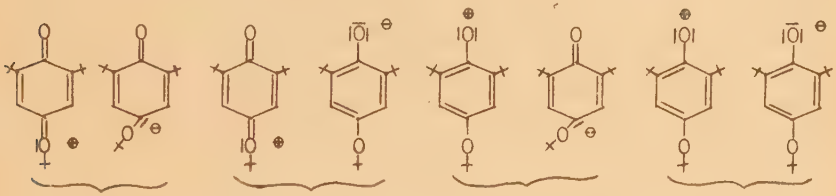
Im Gegensatz zum blauen Radikal ist das 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) im farblosen, festen Zustand (II) "dimer" und diamagnetisch (vgl.dazu S.28).

Die oberen Werte für die diamagnetische Korrektur nach Pascal gehören bei der festen Verbindung (II) zu einer Formulierung, bei der das Kation und das Anion chinoid sind, die

---

78a) Der geringere Radikalgehalt bei dieser Konzentration dürfte wohl auf eine teilweise Dimerisierung zurückzuführen sein (vgl.dazu auch S.101).

unteren zu einer solchen, bei der das Kation chinoid und das Anion benzoid ist oder umgekehrt:



-370 -390.5 -390.5 -411

Werte für die diamagn. Korrektur n. Pascal ($X^{-}_{Pascal} \cdot 10^{6}$)

Der Befund deutet, mindestens bei Zimmertemperatur, auf die doppelt-chinoide Struktur (s.S.56).

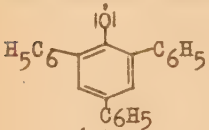
Bei den Lösungen (IIa) errechnen sich die oberen Pascalschen Werte aus der Aroxylform, die unteren aus der γ-Ketomethylform. Hier spricht das Messergebnis eher für das Vorliegen der Aroxylform, wie der Vergleich der beiden Pascalschen Werte mit dem aus dem aromatischen Ausgangsphenol I (durch Abzug des Wertes für 1 H-Atom) ermittelten Wert zeigt. In benzolischer und ätherischer Lösung - letztere ist aus experimentellen Gründen für magnetische Messungen weniger geeignet - beträgt der Radikalgehalt praktisch 100 %. (Bei der 16.9-proz. Lösung ist die Grenze der Löslichkeit nahezu erreicht. Deshalb ist der Messwert mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.)

Das im festen Zustand braunschwarze 4-Phenyl-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1)[29] zeigte einen Radikalgehalt von 87 %, als es nach schnellstmöglicher Herstellung sofort gemessen wurde. Das Radikal zersetzt sich ziemlich schnell, denn bei einer anderen, 2 Tage alten Probe wurden nur 78 % gefunden (vgl.dazu S.38). Das entsprechende Phenol besitzt ungefähr den nach Pascal errechneten Wert.

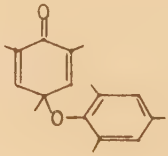
c) 2.4.6-Tri-phenyl-phenoxyl-(1)

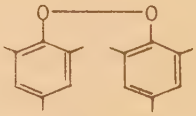
Das feste, farblose "Dimrothsche Radikal"[31] ist diamagnetisch. Die Messung beweist die dimere Struktur (s.Tab.6).

Tabelle 6. Magn. Messungen am 2.4.6-Tri-phenyl-phenoxyl-(1)

Verbindung	Temp. °C	χ_{mol} gef. $\cdot 10^6$	$\chi^- \cdot 10^6$ Pascal	$\chi^+ \cdot 10^6$ gef.	$\chi^+ \cdot 10^6$ ber.	Rad.-geh.%
	20	-402.5 ± 4 %	-414 -422			
	20	-412 ± 4 %	-414 -422			
2.17 % in CS_2	20	-305 ± 10 %	-212			
"	45	-284 ± 11 %	-212			
2.88 % in CS_2	20	-234 ± 10 %	-212			
"	46	- 67 ± 11 %	-212	(145)	1175	(12.3)
3.52 % in CS_2	20	-146 ± 10 %	-212	(66)	1280	(5.1)
"	20	-396 ± 10 %	-212			
"	46	- 18 ± 11 %	-212	(194)	1175	(16.5)
"	46	-419 ± 11 %	-212			

Der obere nach Pascal errechnete Wert für die feste Substanz gilt für die Formulierung als Chinoläther, der untere für die als Peroxyd:



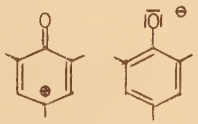


– = C_6H_5

$\chi^-_{Pascal} \cdot 10^6$: -414 -422

Das Messergebnis sowie die chinoide Doppelbande im IR-Spektrum der festen Verbindung sprechen zunächst für die

Chinolätherstruktur[44]. Neuerdings wird aber auch eine durch Elektronen-Disproportionierung entstandene, der Struktur des festen 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) (II) analoge polare Formulierung in Betracht gezogen[79]:



– = C_6H_5

$X^-_{Pascal} \cdot 10^6$: -414

Sie lässt sich sowohl mit dem IR-Spektrum als auch mit dem Ergebnis der magnetischen Messungen vereinbaren.

K.Dimroth und Mitarbb. teilen mit[31], dass vorläufige magnetische Messungen den Paramagnetismus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff erwiesen haben und dass der Radikalgehalt nach der Berechnung etwa in der gleichen Grössenordnung liege wie der optisch bestimmte. Die Autoren fanden nach optischen Messungen die Dissoziation des festen Dimeren bei einer Konzentration von $\leqq 1.3 \cdot 10^{-5}$ Mol/l zu 100 %, bei $3 \cdot 10^{-5}$ Mol/l zu 75 % und bei $1.7 \cdot 10^{-3}$ Mol/l zu rund 10 %.

Dazu ist folgendes zu sagen: Bei einer Konzentration von $1.7 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, die einem Prozentgehalt von etwa 0.1 % entspricht, kann mittels der magnetischen Messung keine Aussage mehr über etwaigen Paramagnetismus gemacht werden, denn die Unterschiede der Susceptibilitäten der Lösung und des Lösungsmittels fallen in die bei Lösungen besonders weite Fehlergrenze.

Die in der Tabelle 6 (s.S.102) in Klammern aufgeführten Werte für verschieden konzentrierte, violette Lösungen des Dimrothschen Radikals in CS_2 sind zwar die Ergebnisse der Messungen, doch kommt ihnen keine reale Bedeutung zu, denn

---

79) K.Dimroth, F.Kalk, R.Sell u. K.Schlömer, Liebigs Ann.Chem. 624, 51 (1959); vgl.auch A.Schick, Diplomarbeit Tübingen 1960.

die Susceptibilitätswerte sogar dieser um eine Zehnerpotenz konzentrierteren Radikallösungen unterscheiden sich von denen des reinen Lösungsmittels nur um 1-2 %. (Auf dieser geringen Differenz basiert die Berechnung der magnetischen Susceptibilität des gelösten Stoffs nach der Mischungsregel, aus der sie sich als (kleine) Differenz zweier (grosser) Zahlen ergibt (s.S.96).)

Aufgrund der vorhandenen magnetischen Messungen kann deshalb lediglich gesagt werden, dass der Radikalgehalt der Lösungen nur gering sein kann, sofern überhaupt Paramagnetismus vorliegt[80]. Wie die Messungen nahelegen, könnte der Paramagnetismus mit steigender Temperatur zunehmen.

Über den tatsächlichen Radikalgehalt verdünnter Lösungen des 2.4.6-Tri-phenyl-phenoxyls-(1) geben quantitative EPR-Messungen näheren Aufschluss[81]. Man findet bei einer Konzentration von

10^{-1}	molar	0.85 %	Radikalgehalt[82]
10^{-2}	"	3 %	"
10^{-3}	"	6.5 %	"

Mit dem Wert der 10^{-3} molaren Lösung stimmt der von K.Dimroth u. Mitarbb. für die $1.7 \cdot 10^{-3}$ molare Lösung optisch ermittelte Wert grössenordnungsmässig überein (vgl.S.103).

---

80) Es sei ausdrücklich hervorgehoben, dass die angegebenen Fehlergrenzen sich nur auf die Ausführung der magnetischen Messung beziehen, aber etwaige Verunreinigungen der Substanzen nicht berücksichtigen.

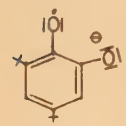
81) Mündliche Mitteilung von K.Scheffler.

82) Bei der Berechnung der Werte wurde vorausgesetzt, dass keine Sättigung durch das eingestrahlte Hochfrequenzfeld vorlag.

d) Semichinone

Die von K.Ley hergestellten, blauen, polaren Radikale[83], die ein stabiles Radikalanion enthalten, sind als metallorganische Verbindungen sehr schwer rein zu erhalten. Dementsprechend wird in keinem Fall ein annähernd 100-proz. Radikalgehalt gefunden (s.Tab.7).

Tabelle 7. Magnetische Messungen an Semichinonen

Verbindung		Temp. °C	X_{mol} gef.$\cdot 10^6$	$X^-\cdot 10^6$ Pascal	$X^+\cdot 10^6$ gef.	$X^+\cdot 10^6$ ber.	Rad.-geh.%
	$Li^{\oplus}$	20	580 ± 4 %	-159	739	1280	58±2
	$Na^{\oplus}$	20	232 ± 4 %	-164	396	1280	31±2
	$Na^{\oplus}$	20	233 ± 4 %	-164	397	1280	31±2
	$Na^{\oplus}$	20	467 ± 4 %	-164	631	1280	49±2
	$K^{\oplus}$	20	784 ± 4 %	-174	958	1280	75±3

Die Herstellung der Verbindungen und die magnetischen Messungen wurden von F.Günter wiederholt[84], ohne dass es gelang, die Ergebnisse wesentlich zu verbessern.

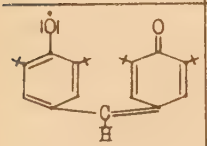
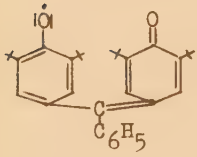
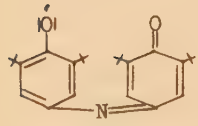
e) mehrkernige Aroxyle

Das erste Radikal dieser Gruppe wurde zuerst von G.M.Coppinger und B.S.Joshi[85,86] durch Dehydrierung von 4.4'-Dihydroxy-3.3'-5.5'-tetra-tert.-butyl-diphenyl-methan

83) K.Ley u. E.Müller, Angew.Chem. 70, 469 (1958).
84) F.Günter, unveröffentlicht.
85) G.M.Coppinger, J.Amer.chem.Soc. 79, 501 (1957).
86) B.S.Joshi, Chem.and Ind. 1957, 525.

dargestellt. Die tief dunkelblauen Kristalle besitzen einen Radikalgehalt von 80 % (s.Tab.8).

Tabelle 8. Magnetische Messungen an mehrkernigen Aroxylen

Verbindung	Temp. °C	χ_{mol} gef. $\cdot 10^6$	$\chi^-\cdot 10^6$ Pascal	$\chi^+\cdot 10^6$ gef.	$\chi^+\cdot 10^6$ ber.	Rad.-geh. %
	20	720 ± 4 %	-300	1020	1280	80±3
	20	740 ± 4 %	-351	1091	1280	85±3
	20	487 ± 4 %	-286	773	1280	60±2

Ersetzt man in dieser Verbindung den Methylwasserstoff durch die Phenylgruppe, so entsteht ein grünes Radikal[87], das durch die Beteiligung dieser Phenylgruppe an der Mesomerie einen gegenüber dem "Coppingerschen Radikal" leicht erhöhten Radikalgehalt aufweist.

In Übereinstimmung mit dieser Theorie liegt der Wert der analogen Stickstoffverbindung, eines schwarzen, an der Luft beständigen Pulvers[88] durch das Fehlen dieser Mesomeriemöglichkeit etwas tiefer.

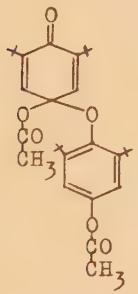
---

87) K.Ley, E.Müller u. K.Scheffler, Angew.Chem. 70, 74 (1958).
88) K.Ley, unveröffentlicht.

f) "Chinoläther-Acetat" (vgl.S.55)

Diese von R.Mayer hergestellte Verbindung[46] liegt in Lösung schon bei Zimmertemperatur zu einem Teil dissoziiert vor, wie die blaue Farbe der Lösungen und die magnetischen Messungen beweisen (s.Tab.9).

Tabelle 9. Magnetische Messungen am "Chinoläther-Acetat"

Verbindung	Temp. °C	X_{mol} gef.$\cdot 10^6$	$X^-\cdot 10^6$ Pascal	$X^+\cdot 10^6$ gef.	$X^+\cdot 10^6$ ber.	Rad.-geh.%
 14.85 % Benzol	20	-234 ± 10 %	-339	105	2560	4 ±1
	55	-220 ± 11 %	-339	119	2286	5 ±1

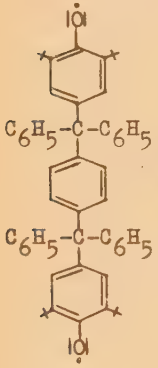
g) Tetraphenyl-p-xylylen-4.4'-bis-[2.6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1)]

Die ebenfalls von R.Mayer hergestellte, im festen Zustand grüne Verbindung stellt ein Doppelradikal dar[89], bei dem zwischen den Spins der ungepaarten Elektronen keine Kopplung besteht (s.Tab.10, S.108).

---

89) E.Müller, R.Mayer u. K.Scheffler, Z.Naturforsch. 13b, 825 (1958).

Tabelle 10. Magnetische Messungen am
Tetraphenyl-p-xylylen-4.4'-bis-[2.6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1)]

Verbindung		Temp. °C	$X_{mol} \cdot 10^6$ gef.	$X^- \cdot 10^6$ Pascal	$X^+ \cdot 10^6$ gef.	$X^+ \cdot 10^6$ ber.	Rad.-geh.%
	fest	20	1372± 4%	-580	1952	2560	76 ± 3
	6.33 % Benzol	20	1334±10%	-580	1914	2560	75 ± 6
	7.115% Benzol	20	1637±10%	-580	2217	2560	87 ± 7

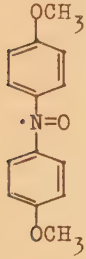
Im Gegensatz zum Dimrothschen 2.4.6-Tri-phenyl-phenoxyl, zum 4-tert.-Butyloxy- und 4-Methoxy-Radikal liegt es auch in fester Form völlig monomer vor (vgl.dazu S.53,56)[11,14], was sich durch den gleichen Radikalgehalt im festen und gelösten Zustand zu erkennen gibt. Wird die Bestimmung des Radikalgehalts sofort nach der Herstellung der Verbindung jodometrisch vorgenommen, so findet man Werte um 95 %.

h) Di-p-anisyl-stickoxyd

Das Di-p-anisyl-stickoxyd[90] ist ein an der Luft stabiles und in Form kupferglänzender Blättchen leicht rein darstellbares Radikal (s.Tab.11, S.109). Wegen dieser Eigenschaften dient es als Testsubstanz bei quantitativen EPR-Messungen.

90) F.Kehrmann u. H.Decker, Ber.dtsch.chem.Ges.54, 2439 (1921).

Tabelle 11. Magnetische Messungen am Di-p-anisyl-stickoxyd

Verbindg.	Temp. °C	X_{mol} gef. $\cdot 10^6$	$X^- \cdot 10^6$ Pascal	$X^+ \cdot 10^6$ gef.	$X^+ \cdot 10^6$ ber.	Radikal-geh. %
	20	1075 ±4 %	-150	1225	1280	96 ±4
	20	1085 ±4 %	-150	1235	1280	96.5±4
	20	1125 ±4 %	-150	1275	1280	100 ±4
	20	1145 ±4 %	-150	1295	1280	101 ±4
	60	965 ±5 %	-150	1115	1125	99 ±4

Das Radikal existiert in einer mesomeren Form auch als Sauerstoffradikal. Wie die EPR-Untersuchung zeigt, befindet sich das Einzelelektron jedoch bevorzugt am Stickstoffatom[81].

i) Benzanthronyl-Natrium

Während W.Schlenk die Metallketyle als freie Radikale auffasste[91], konnten E.Müller und Mitarbb. durch umfangreiche magnetische Messungen nachweisen[16,92], dass wirkliche Radikale in dieser Stoffklasse wie z.B. das Michlersche Keton-Kalium zu den Seltenheiten gehören.

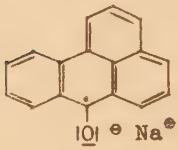
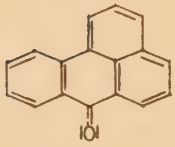
Das von F.Günter dargestellte, blauschwarze Benzanthronyl-Natrium[84] zeigt ungefähr die gleiche Susceptibilität wie das sicher diamagnetische Benzanthron selbst (s.Tab.12, S.110).

---

91) W.Schlenk, Ber.dtsch.chem.Ges. 44, 1183 (1911); 46, 2840 (1913); 47, 486 (1914); Liebigs Ann.Chem. 464, 22 (1928).

92) E.Müller u. W.Wiesemann, Liebigs Ann.Chem. 532, 116 (1937); zusammenfassende Darstellung s. E.Müller u. W.Janke, Z.Elektrochem. 45, 380 (1939).

Tabelle 12. Magnetische Messungen am Benzanthronyl-Natrium

Verbindung	Temp. °C	X_{mol} gef. $\cdot 10^6$	$X^- \cdot 10^6$ Pascal
	20	-144 ±4 %	ca.-165
	20	-144 ±4 %	ca.-165
	60	-145 ±5 %	ca.-165
	20	-139 ±4 %	ca.-150
	20	-150 ±4 %	ca.-150
	20	-144 ±4 %	ca.-150

Wenn man auch berücksichtigt, dass der Pascalwert wegen der komplizierten Ringstruktur etwas unsicher ist, lassen die magnetischen Messungen für die Natriumverbindung einen Radikalgehalt von höchstens 1-2 % als möglich erscheinen. Auch nach der EPR-Untersuchung liegt ein Radikalgehalt von <1 % vor[81].

VIII. Zusammenfassung

Das 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) stellt ein neues stabiles Sauerstoffradikal dar, das sich von allen anderen bisher bekannten Radikalen dadurch unterscheidet, dass es in Lösung zwar zu praktisch 100 % als tief violettrotes, monomeres Radikal vorliegt, aber bei Entfernung des Lösungsmittels in eine farblose und völlig diamagnetische Substanz übergeht. Dieser Strukturübergang zeichnet sich durch seine Leichtigkeit und Vollständigkeit, mit der er eintritt, sowie durch seine Reversibilität aus. Zur Erklärung dieses eigentümlichen Verhaltens wird angenommen, dass bei der Entfernung des Lösungsmittels der Übergang eines Elektrons von einer Radikalmolekel auf eine zweite stattfindet, wodurch sich ein ein "organisches Salz" darstellendes Ionenpaar bildet. Die Stabilität des neuen Aroxyls ist gegenüber der des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyls-(1) infolge der an der Mesomerie beteiligten 4-ständigen tert.-Butyloxygruppe grösser. Die damit zusammenhängende geringere Reaktionsfähigkeit erweist sich bei verschiedenen Umsetzungen.

Als weiterer Beitrag zur Kenntnis der Aroxyle dienen Versuche, das 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl-(1) mit Vertretern verschiedener Stoffklassen umzusetzen. Dabei werden die radikalische und die ionische Reaktionsweise diskutiert, zwischen denen nicht sicher entschieden werden kann.

Die Messung der paramagnetischen Susceptibilität, die den Nachweis und die quantitative Bestimmung des ungepaarten Elektrons eines Radikals ermöglicht, wird an einer Reihe von Aroxylen und anderen Radikalen bzw. deren Lösungen durchgeführt. Die Messergebnisse werden kritisch erläutert.

B. Experimenteller Teil

I. Allgemeines

Alle Arbeiten, bei denen der Ausschluss des Luftsauerstoffs notwendig war, sind unter hochgereinigtem Stickstoff durchgeführt worden. Zur Entfernung der letzten Spuren Sauerstoff wurde der Stickstoff über fein verteiltes, erhitztes Kupfer geleitet[93].

Die zur Herstellung der Radikallösungen verwendeten Lösungsmittel wurden mit Natriumdraht und etwas Benzophenon bis zur Bildung der blauen Ketylverbindung geschüttelt bzw. gekocht und nach dem Abdestillieren in gut verschlossenen Gefässen über Natriumdraht aufbewahrt.

Der für die jodometrischen Titrationen benutzte Eisessig wurde zwei Stunden mit Kaliumpermanganat gekocht und dann abdestilliert.

Das benötigte sauerstofffreie Wasser wurde aus destilliertem Wasser durch kurzes Kochen und anschliessendes Abkühlen unter einer Atmosphäre von Reinststickstoff bereitet.

Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Ausbeuten beziehen sich auf die Rohprodukte.

---

93) F.Meyer u. G.Ronge, Angew.Chem. 52, 637 (1939).

II. Herstellung des 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenols-(1) (I)

1. durch thermische Zersetzung des 4-Hydroxy-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) [11]

5 g der Hydroxyverbindung werden in einem Säbelkolben geschmolzen und anschliessend destilliert. Ab einer Temperatur von etwa 250° entströmt eine kleine Menge brennbares Gas, das sich durch Überführen in Dibromisobutan an dessen Brechungsindex als Isobutylen bestimmen lässt[11] (n_D^{20} 1.5061; synthet. hergestellt n_D^{20} 1.5065). Bei etwa 280° geht ein gelbes Öl über, das bald mit roter Farbe erstarrt. Zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol liefert farblose Kristalle, die nach nochmaligem Umlösen von 99-100° schmelzen. Ausbeute 3.4 g (68 % d.Th.).

5.356 mg Subst.: 15.250 mg CO_2, 5.170 mg H_2O

$C_{18}H_{30}O_2$ (278.4) Ber. C 77.65 H 10.86
Gef. C 77.66 H 10.80

Molgewicht (nach Rast in Camphen): 268
2.24 mg Subst., 23.65 mg Camphen, Δt 1.1°

Aktiver Wasserstoff (nach Zerewitinoff mit Methylmagnesiumjodid in Anisol[94]):
139.5 mg geben 12.4 ccm Methan bei 741 Torr und 25°
Ber. 11.2 ccm, Gef. 11.1 ccm (99 % d.Th.).

Oxydation von I zu 2.6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) [11]:

0.35 g I werden in 15 ccm Eisessig gelöst. Dazu lässt man unter Rühren 10 ccm konz. Salpetersäure zutropfen, erwärmt 5 Min. auf 50° und versetzt dann mit etwa 100 ccm Wasser. Der dabei gebildete gelbe Niederschlag wird abfiltriert

---

94) L.Gattermann u. L.Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, 38.Aufl., S.78, 234, de Gruyter, Berlin 1958.

(Schmp. 62-65°) und zweimal aus Methanol umkristallisiert. Die gelben Kristalle schmelzen von 66-68°. Misch-Schmp. mit 2.6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) 65.5-68°.
Ausbeute 0.2 g (72 % d.Th.).

2. durch thermische Zersetzung des Bis-[1.3.5-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)]-1-peroxyds [5]

3.5 g dieses Peroxyds werden im Säbelkolben auf 220-230° erhitzt. Dabei entweicht ein Gas, das sich wiederum als Isobutylen nachweisen lässt. Bei der anschliessenden Destillation geht bei 280° ein gelbrotes Öl über, das beim Abkühlen teilweise kristallin erstarrt.

1.8 g dieses Destillats löst man in Äther und schüttelt mit wässriger, alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung, wobei die Ätherschicht sich tief violettrot färbt. Nach dem Abtrennen der Oxydationsschicht und Waschen mit Wasser wird bei 0° ein Luftstrom durch die Lösung geleitet. Dabei verfärbt sich das Reaktionsgemisch nach gelb. Die nach dem Abdunsten des Äthers erhaltene halbkristalline, gelbe Schmiere wird in warmem Methanol aufgenommen. Beim Abkühlen fallen schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 112-114° aus, die nach Umkristallisation aus Aceton von 115-116° schmelzen und mit dem Peroxyd III (s.unterIV,2)keine Schmelzpunktsdepression zeigen.

Aus der Mutterlauge erhält man beim Einengen, Versetzen mit einigen Tropfen Wasser und anschliessendem Abkühlen in einer Eis-Kochsalz-Mischung tief gelbe Kristalle, die nach Umlösen aus Methanol-Wasser von 67-68° schmelzen. Misch-Schmp. mit 2.6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) [11] 66.5-68°.
Ausbeute Peroxyd III 560 mg, entspr. 530 mg Phenol I (53 % d.Th.)
2.6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) 710 mg (90 % d.Th.).

3. aus 2.6-Di-tert.-butyl-hydrochinon-(1.4) [11]

3.4 g 2.6-Di-tert.-butyl-hydrochinon werden in 250 ccm Petroläther (Sdp. 50-70°) gelöst und zu 20 ccm, in Eis-Kochsalz-Mischung kondensiertem Isobutylen bei -10° gegeben. Dazu fügt man 2 Tropfen konz. Schwefelsäure. Unter kräftigem Rühren lässt man das Reaktionsgemisch langsam auf Zimmertemperatur kommen. Nach etwa 3 Stdn. bricht man die Reaktion ab und schüttelt die Lösung zur Entfernung der Schwefelsäure und des unumgesetzten 2.6-Di-tert.-butyl-hydrochinons mit 2n NaOH durch, wäscht mit Wasser und trocknet anschliessend mit Na_2SO_4. Nach Abziehen des Petroläthers hinterbleiben fast farblose Kristalle, die nach zweimaligem Umlösen aus Methanol von 99 - 100° schmelzen und mit dem Phenol I keine Schmelzpunktsdepression zeigen.
Ausbeute 3.05 g (72 % d.Th.).

III. Herstellung des 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) (II bzw.IIa)

In einem Tropftrichter mit seitlichem Stickstoffanschluss stellt man im Stickstoffstrom eine Lösung von 15 g Kaliumhexacyanoferrat-(III) und 11 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm sauerstofffreiem Wasser her. Nachdem die Lösung erkaltet ist, fügt man 3 g Phenol I und 100 ccm Benzol hinzu. Kurzes Umschütteln bewirkt tief violettrote Färbung der benzolischen Schicht. Das Schütteln setzt man 5-10 Min. auf der Maschine fort. Nun wird die wässrige Oxydationsschicht unter Stickstoff abgetrennt, die Benzollösung viermal mit je 75 ccm sauerstofffreiem Wasser gewaschen und mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Dann überführt man die benzolische Lösung in ein mit Stickstoff gefülltes Doppelschlenkrohr[16]. Nach Abkühlen in Aceton-Trockeneis und Abschmelzen i.Vak. destilliert man das Lösungsmittel mit Hilfe der Kältemischung in den anderen Schenkel des Doppelschlenkrohrs. Die zurück-

bleibende gelbliche Kristallmasse wird unter Stickstoff aus Petroläther (Sdp. 50-70°) umkristallisiert. Die letzten Lösungsmittelreste werden nach Pulverisierung der Substanz i.Hochvak. entfernt. Die farblosen Kristalle schmelzen unter Rotfärbung von 88-92°, nach nochmaligem Umlösen von 95-98°.

4.598 mg Subst.: 13.050 mg CO_2, 4.310 mg H_2O

$C_{18}H_{29}O_2$ (277.4) Ber. C 77.93 H 10.54
Gef. C 77.72 H 10.53

Molgewicht (nach Beckmann in Benzol unter Stickstoff): 300
62.23 mg Subst., 6.809 g Benzol, Δt 0.155°

IV. Reaktionen des 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) (IIa)

1. Reduktion

a) mit Jodwasserstoff

In einen Kolben, der 25 ccm Eisessig, eine Spatelspitze Natriumjodid und zur Erzeugung einer inerten Gasatmosphäre ein Stückchen Trockeneis enthält, lässt man 10 ccm der benzolischen Radikallösung mit 317.3 mg von IIa fliessen. Dabei erfolgt augenblicklich Jodausscheidung. Man verdünnt mit etwa 100 ccm Wasser und bestimmt das Jod mit 0.1 n $Na_2S_2O_3$ in üblicher Weise.

Der Verbrauch von 11.1 ccm entspricht einem Radikalgehalt von 97 %.

Aus der austitrierten Lösung lassen sich 270 mg Phenol I (85 % d.Th.) wieder isolieren.

b) mit nascierendem Wasserstoff

40.0 mg II werden in 20 ccm Cyclohexan gelöst (IIa) und mit Platin als Katalysator hydriert. Nach 8 Min. ist die anfangs tief violettrote Lösung entfärbt und die Wasserstoffaufnahme zu Ende.

Aufgenommener Wasserstoff: 1.7 ccm bei 725 Torr und 20°
Ber. 1.61 ccm
Gef. 1.51 ccm, entsprechend einem Radikalgehalt von 94 %.

Aus der hydrierten Lösung lassen sich 36.5 mg Phenol I (91 % d.Th.) isolieren.

c) mit Hydrochinon

Die ätherische Hydrochinonlösung wird in einem Messkolben hergestellt und in eine mit Stickstoff gefüllte Bürette gegeben. Man lässt die Hydrochinonlösung zu der in einem Schlenkrohr unter Stickstoff vorgelegten Radikallösung (IIa) unter Schütteln zutropfen, bis die violettrote Farbe der Lösung gelblich geworden ist.

Tabelle 13. Versuchsdaten der Reduktion von IIa mit Hydrochinon

Nr.	Einw. mg II in 25 ccm Ä.	Hydrochinonlösung mg in 100 ccm Ä.	Verbrauch an Hydroch.-Lsg. ccm	Hydrochinonverbrauch gef. mg	ber. mg (s.S.31)	%
1	26.52	103.9	3.15	3.275	5.25	62.5
2	131.13	103.9	16.5	17.15	26.0	66
3	39.30	82.4	6.0	4.94	7.8	63.5

In den Reaktionslösungen lässt sich das Phenol I durch die rötliche Färbung nachweisen, die beim Schütteln mit wässrig-alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung entsteht.

Bei der Aufarbeitung der entfärbten Lösung des Versuchs

Nr. 2 konnten einige mg einer gelben, kristallinen Substanz mit dem Schmp. 111-114° erhalten werden. Benzochinon-(1.4) Schmp.$_{Lit.}$ 116°.

d) mit Ascorbinsäure

Die ätherische Radikallösung (IIa), die ein Stückchen Trockeneis enthält, wird vorgelegt und mit der methanolischen Ascorbinsäurelösung tropfenweise bis zur Entfärbung versetzt.

Tabelle 14.

Versuchsdaten der Reduktion von IIa mit Ascorbinsäure

Einw. mg II	Ascorbinsre-lsg. mg in 100 ccm CH_3OH	Verbrauch an Asc.sre-lsg. ccm	Ascorbinsäureverbrauch gef. mg	ber. mg	%
50.6 in 25 ccm A.	299	6.6	19.7	16.0	120
58.8	296	7.5	22.2	18.6	119
58.8 in 10 ccm	296	6.2	18.3	18.6	98.5
58.8	296	5.8	17.2	18.6	92.5
58.8 Bz.	296	6.9	20.4	18.6	110

In einem weiteren Versuch werden umgekehrt 29.6 mg Ascorbinsäure, gelöst in 10 ccm Methanol, vorgelegt und mit der benzolischen Radikallösung, die in 100 ccm Lösung 588.8 mg IIa enthält, versetzt. Nach Zusatz von 27 ccm der Radikallösung (159 mg IIa, entspr. 170 % des theoret. Verbrauchs von 93.5 mg IIa bezogen auf die Abstraktion von zwei H-Atomen der Ascorbinsäure) ist die Lösung immer noch farblos.

Aus der Reaktionslösung der ersten Umsetzung werden nach Abdestillieren des Äthers und Einengen des Methanols gelbliche Kristalle mit dem Schmp. 95-98° erhalten, die nach Umkristallisieren aus Methanol farblos werden und mit dem Phenol I keine Schmelzpunktsdepression geben.

Die Mutterlauge liefert bei Entfernung des Lösungsmittels einige Tropfen eines gelben Öls, das nicht zum Kristallisieren gebracht werden kann.
Ausbeute Phenol I 45 mg (88 % d.Th.).

e) mit Hydrazobenzol

28.3 mg des Stoffs II werden in etwa 10 ccm Äther unter Stickstoff gelöst (IIa). Dazu lässt man die Lösung von 67.3 mg Hydrazobenzol in 50 ccm Äther eintropfen, bis die violettrote Farbe der Lösung nach rein gelb umgeschlagen ist.

Der Verbrauch von 7.0 ccm (9.42 mg Hydrazobenzol) entspricht einem Radikalgehalt von 100 %.

2. Oxydation mit Sauerstoff

Herstellung des Bis-[1-tert.-butyloxy-3.5-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)-]-1-peroxyds (III):
3 g Phenol I, gelöst in Äther, werden wie beschrieben zum Radikal IIa oxydiert. Durch die vom Oxydationsmittel befreite Lösung leitet man unter Eiskühlung einen Luftstrom oder reinen Sauerstoff. Im Verlauf von 1-2 Stdn., während der man immer wieder den verdunsteten Äther ersetzen muss, färbt sich die anfangs violettrote Lösung gelb. Nach Abdunsten des Lösungsmittels erhält man hellgelbe Kristalle, die nach Umlösen aus Methanol von 115-116° schmelzen.
Ausbeute 2.65 g (84 % d.Th.).

5.261 mg Subst.: 14.146 mg CO_2, 4.660 mg H_2O

$C_{36}H_{58}O_6$ (586.8) Ber. C 73.62 H 9.88
Gef. C 73.4 H 9.9

Molgewicht (nach Rast in Camphen): 577
1.10 mg Subst., 25.78 mg Camphen, Δt 2.3°

Jodometrische Titration des Peroxyds III:
500 mg III werden in eine Lösung von 0.5 g Natriumjodid in 50 ccm Eisessig gegeben. Unter sofortiger Jodausscheidung löst sich das Peroxyd. Man verdünnt mit etwa 150 ccm Wasser und titriert das Jod mit 0.1 n $Na_2S_2O_3$ in üblicher Weise. Der Verbrauch von 17 ccm entspricht 99.5 % der berechneten Menge unter der Annahme des Vorliegens eines Peroxyds. Die Lösung wird dreimal ausgeäthert. Nach dem Trocknen der vereinigten Ätherauszüge wird das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen. Es hinterbleiben gelbe Kristalle, die nach zweimaligem Umlösen aus Methanol von 67-68° schmelzen und mit 2.6-Di-tert.-butylbenzochinon-(1.4) keine Schmelzpunktsdepression zeigen. Ausbeute 320 mg (85.5 % d.Th.).

3. Disproportionierung mit Salzsäure

a) Bestimmung des Phenols I

Aus 1 g in 50 ccm Äther gelöstem Phenol I stellt man eine Radikallösung (IIa) her, deren jodometrische Titration einen Radikalgehalt von 99 % ergibt. Beim Versetzen mit 5 ccm konz. Salzsäure erfolgt sofort Farbumschlag von violettrot nach gelb. Man schüttelt noch 5 Min., wäscht die Lösung zur Entfernung der Säure dreimal mit Wasser und trocknet sie mit Natriumsulfat. Nach Abdunsten des Äthers hinterbleibt eine gelbe Kristallmasse. Sie wird zerrieben und i.Vak. getrocknet.

383 mg dieses Kristallgemisches werden in 50 ccm Benzol gelöst und zum Radikal IIa dehydriert. Von dieser Lösung bestimmt man viermal je 5 ccm jodometrisch. Der mittlere Verbrauch von 0.76 ccm 0.1 n $Na_2S_2O_3$ entspricht einem Radikal- bzw. Phenol I-Gehalt in der zersetzten Lösung von 98 % d.Th.

b) Bestimmung des 2.6-Di-tert.-butyl-benzochinons-(1.4)

Eine aus 0.8 g Phenol I in 50 ccm Äther hergestellte Radikallösung wird wie oben beschrieben mit Salzsäure zersetzt. Nach Auswaschen der Säure oxydiert man den entstandenen Anteil Phenol I wieder zum Radikal IIa. Durch Einleiten von Luft in die eisgekühlte, violettrote Lösung gewinnt man unter Gelbfärbung das Peroxyd III. Der Äther wird abgedunstet und das zurückbleibende rote Öl in warmem Methanol aufgenommen. Beim Abkühlen kristallisiert das Peroxyd mit dem Schmp. 112-113.5° aus. Ausbeute 0.13 g (31 % d.Th.).

Die Lösung wird etwas eingeengt und mit einigen Tropfen Wasser versetzt, wobei 240 mg gelbe Kristalle mit dem Schmp. 63-66° ausfallen. Aus der Mutterlauge lassen sich durch weiteres Einengen und Abkühlen in Eis-Kochsalz-Mischung noch 80 mg durch anhaftende Schmieren etwas verunreinigte Substanz erhalten.

Gesamtausbeute 320 mg (100 % d.Th.).

Beide Fraktionen werden zusammen aus Methanol-Wasser umkristallisiert. Schmp. 66.5-68°, Misch-Schmp. mit 2.6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) 66-68°.

4. Umsetzung mit Phenolen und Thiophenol

a) Herstellung des 4-[4-Methoxy-2.5-di-tert.-butyl-phenoxy-(1)-]-4-tert.-butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (IV)

Eine benzolische Lösung von 2.77 g IIa wird unter Stickstoff tropfenweise mit einer Lösung von 2.36 g 4-Methoxy-2.5-di-tert.-butyl-phenol[32] in 100 ccm Benzol versetzt. Nach Zusatz von 48 ccm ist die Lösung gelb. Das Reaktionsgemisch wird mit alkalischer Hexacyanoferrat-(III)-Lösung oxydiert, wobei sich das organische Lösungsmittel wieder tief violettrot färbt. Die Oxydationsschicht wird abgetrennt und die

Benzollösung dreimal mit sauerstofffreiem Wasser gewaschen. Man titriert sie abermals mit der Lösung des 4-Methoxy-2.5-di-tert.-butyl-phenols, wobei der jetzige Verbrauch 22 ccm beträgt. Das Oxydieren und Titrieren wird noch zweimal wiederholt (Verbrauch 9.5, 4 ccm) und das Lösungsmittel abdestilliert. Es hinterbleibt eine rotgelbe Schmiere, die nach Zusatz von Methanol kristallisiert. Umkristallisation aus Methanol liefert gelbe Kristalle vom Schmp. 97-98° (Zers.). Ausbeute 3.9 g (81 % d.Th.).

5.026 mg Subst.: 14.210 mg CO_2, 4.630 mg H_2O, R.0.008mg

$C_{33}H_{52}O_4$	(512.7)	Ber.	C 77.30	H	10.23
		Gef.	C 77.26	H	10.32

Molgewicht (nach Beckmann in Benzol): 493
103.6 mg Subst., 8.407 g Benzol, Δt 0.127°

b) Herstellung des 4-[ß-Naphthoxy-]-4-tert.-butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (V)

Eine benzolische Lösung von 2.77 g IIa wird unter Stickstoff tropfenweise mit einer Lösung von 1.44 g ß-Naphthol in 100 ccm Benzol versetzt. Nach Zusatz von 47 ccm ist die Lösung gelb. Sie wird wie oben beschrieben noch mehrmals oxydiert und austitriert (Verbrauch 24, 11, 5 ccm). Nach Abdestillieren des Benzols erhält man eine gelbe Schmiere, die nach längerem Digerieren mit Methanol kristallisiert. Umkristallisation aus Methanol liefert gelbe Kristalle vom Schmp. 91-92.5° (Zers.). Ausbeute 2.75 g (70 % d.Th.).

4.731 mg Subst.: 13.885 mg CO_2, 3.690 mg H_2O

$C_{28}H_{36}O_3$	(420.6)	Ber.	C 79.96	H	8.63
		Gef.	C 80.08	H	8.73

Molgewicht (nach Rast in Camphen): 398
2.48 mg Subst., 31.61 mg Camphen, Δt 6.15°

c) Umsetzung mit Thiophenol

Eine aus einer Lösung von 1 g Phenol I in etwa 100 ccm Äther durch Oxydation hergestellte Radikallösung (IIa) wird wie oben beschrieben mit einer Lösung von 0.8 ccm (0.863 g) Thiophenol in 50 ccm Äther mehrmals bis zur Gelbfärbung austitriert (Verbrauch 11.3, 6, 3.2, 2.15, 1.55, 1 ccm). Nach Abziehen des Äthers hinterbleibt ein braunes Öl, aus dem eine geringe Menge schwefelhaltiger, schwach gelblicher Kristalle mit dem Schmp. 58-60° gewonnen werden. Diphenyldisulfid $Schmp._{Lit.}$ 61°.

Wird eine aus 2 g Phenol I hergestellte Radikallösung nur viermal mit einer Thiophenollösung umgesetzt, so erhält man bei der Aufarbeitung ausser den Spuren Diphenyldisulfid 40 mg (64 % d.Th.) einer gelblichen Substanz, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol farblos wird, von 98-99° schmilzt und mit dem Phenol I keine Schmelzpunktsdepression zeigt.

5. Reaktion mit Diazomethan

Herstellung des Bis-[1-tert.-butyloxy-3.5-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)-yl-(1)-]-methans (s. Formel a, S. 47):

Die violettrote Lösung von 2 g Radikal IIa in Äther wird mit der durch Zersetzung von 16 g Nitrosomethylharnstoff hergestellten ätherischen Diazomethanlösung[94] unter Stickstoff vereinigt und mit einer Quecksilberdampf-Tauchlampe bestrahlt. Nach 17.5 Stdn. ist die Mischung gelb. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein rotes Öl, aus dem beim Versetzen mit Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 145 - 148° auskristallisieren, die nach zweimaligem Umlösen aus Äther-Methanol von 151-153° unter Gasentwicklung schmelzen und stickstofffrei sind. Ausbeute 0.55 g (27 % d.Th.).

5.008 mg Subst.: 13.650 mg CO_2, 4.510 mg H_2O, Rest 0.078 mg

$C_{37}H_{60}O_4$ (568.5) Ber. C 78.16 H 10.64 Gef. C 75.54 H 10.24

6. Inhibitorwirkung bei der Polymerisation des Styrols

Frisch im Stickstoffstrom destilliertes Styrol ($Sdp._{18}$ 48°) wird mit einem Zusatz von festem Stoff II bzw. 2.6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) in Schlenkrohren unter Stickstoff eingeschmolzen. Die rote (IIa) und die gelbe (Chinon) Styrollösung werden zusammen im Wasserbad auf 70-80° erwärmt. Zum Vergleich dient ein drittes Rohr mit reinem Styrol.

(1) 46.3 g Styrol + 0.286 g (0.62 %) Radikal IIa
(2) 21.0 g Styrol + 0.088 g (0.42 %) 2.6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4)
(3) 46.0 g Styrol

Nach 10-stdg. Erwärmung werden aus den Schlenkrohren (1) und (3) je 2 ccm Flüssigkeit entnommen und in je 15 ccm Methanol eingerührt. Die Probe aus (1) bewirkt eine leichte Trübung durch Polystyrol, das nicht wägbar ist. Das in der Probe aus (3) gefällte Polystyrol wird abzentrifugiert, aus Toluol mit überschüssigem Methanol umgefällt , abzentrifugiert, im Trokkenschrank bei 110° getrocknet und gewogen. 95.8 mg Polystyrol (5 %).

Nach insgesamt 22 Stdn. wird der Polystyrolgehalt in (3) auf dieselbe Weise zu 16 % ermittelt (228.2 mg in 2 ccm Styrol), während in der Probe aus (1) durch das Fällungsmittel wieder nur eine leichte Trübung auftritt.

V. Reaktionen des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyls-(1)

1. Umsetzung mit Thiolen

a) Herstellung der Thiole

Thiophenol: durch Reduktion von Benzolsulfonsäurechlorid mit Zink und Schwefelsäure[95].

---

95) Org.Syntheses, 2.Aufl., Coll.Vol. I, 504 (1948).

α- und ß-Thionaphthol: durch Reduktion (mit Zink und Salzsäure) der aus den naphtholsulfonsauren Natriumverbindungen durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid entstehenden Naphtholsulfonsäurechloriden[96].

Monothiohydrochinon: durch Verseifung des aus diazotiertem p-Aminophenol mit Kaliumxanthogenat entstehender Xanthogensäureesters[97].

b) Herstellung der Thiochinoläther (VI-X)

Die ätherische Lösung des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyls-(1) wird vorgelegt und mit der Lösung des Thiols unter Stickstoff bis zur Entfärbung nach gelb versetzt. Man oxydiert die Lösung wieder in üblicher Weise und setzt sie erneut mit der Thiollösung um. Die ganze Operation wird noch mehrmals wiederholt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels nimmt man das zurückbleibende, halbkristalline Rohprodukt in Methanol auf, aus dem der Thiochinoläther kristallisiert erhalten wird. Dreimaliges Umlösen aus Methanol liefert die reinen Verbindungen.

Die Umsetzung des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyls-(1) mit Monothiohydrochinon zum Thiochinoläther IX wird nur einmal vorgenommen, weil sich die wieder oxydierte blaue Lösung nur schlecht von der wässrigen Oxydationslösung trennt, die schmierige braune Flocken enthält und sirupartig ist.

Bei der Umsetzung mit Äthylmercaptan (Thiochinoläther X) muss ein Überschuss des Thiols eingesetzt und die Mischung aus Löslichkeitsgründen geschüttelt werden, um innerhalb mehrerer Stdn. die Entfärbung zu erreichen.

---

96) E.Bourgeois, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 18, 439 (1899); H.Erdmann u. C.Süvern, Liebigs Ann.Chem. 275, 233 (1893); Th.Zincke u. K.Eismayer, Ber.dtsch.chem.Ges.51, 755 (1918).

97) R.Leuckart u. O.Ruhnau, J.prakt.Chem. N.F. 41, 192 (1890).

Die Schmelze der Thiochinoläther ist bei der Temperatur des Schmp. (VI-VIII) bzw. etwas darüber (IX u.X) blau.

Tabelle 15. Versuchsdaten der Thiochinolätherbildung

Verb.	Rad. g in 100 ccm Ä.	Thiol in 50 ccm Ä. ccm	g	Verbrauch Thiollsg. ccm	Farbe Thiochinol-äther	Schmp. °C
VI	2.5	1.5 Thiophenol	1.615	16,7.2,3, 1.85,0.6, 0.45,0.15	farbl.	103.5-104.5
VII	2.1	1.5 α-Thionaphth.	1.73	18.9,10.2 5.3, 4.6, 2.2,	farbl.	128.5-130
VIII	2.1	ß-Thionaphth.	2.0	16.1, 8, 3.55,1.55	schw.gelbl.	125 -126
IX	2.0	Monothiohydr.	1.28	9.8	schw.gelbl.	147 -147.5
X 1)	2.0	0.63 ccm 90-proz. Äthylmercaptan			gelb	83.5- 85
2)	3.0	0.6 ccm (0.5 g) 0.5 ccm (0.42 g) Äthylmercaptan			gelb	83.5- 85

Verb.	Analysen Subst. mg	CO_2 mg	H_2O mg	$BaSO_4$ mg	Gef. % C	H	S	Ber. % C	H	S
VI	4.976	14.225	4.130		77.95	9.29		77.77	9.25	
	10.550			6.560			8.54			8.65
VII	4.902	14.370	3.810		79.98	8.70		79.96	8.63	
	9.886			5.760			8.00			7.62
VIII	4.920	14.380	3.780		79.75	8.60		79.96	8.63	
	10.426			5.700			7.51			7.62
IX	4.930	14.100	4.220		78.06	9.58		77.96	9.66	
	9.634			3.380			4.82			4.95
X 1)	4.914	13.285	4.610		73.79	10.50		74.48	10.62	
	10.969			7.540			9.44			9.94
X 2)	5.170	14.120	4.650		74.52	10.07		74.48	10.62	
	10.069			7.250			9.88			9.94

Tabelle 15. Fortsetzung

Verb.	Brutto-formel	Molgew. ber.	Molgewicht (Rast) Subst. mg	Camphen mg	Δt °C	gef.	Ausbeute g	%d.Th.
VI	$C_{24}H_{34}OS$	370.6	2.9	62.2	4.1	354	2.75	78
VII	$C_{28}H_{36}OS$	420.6	5.0	84.9	4.4	416	2.94	90
VIII	$C_{28}H_{36}OS$	420.6	4.35	57.1	5.75	412	2.96	93
IX	$C_{42}H_{62}O_3S$	647	3.0	68.0	2.3	597	0.13	54
X 1)	$C_{20}H_{34}OS$	322.5	3.15	29.65	10.4	318	nicht best.	
X 2)	$C_{20}H_{34}OS$	322.5	nicht bestimmt				1.55	56

c) Herstellung eines Thiochinoläthers (VI) aus 4-Brom-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) [8] und Natrium-thiophenolat

In 50 ccm Xylol werden 0.6 ccm (0.644 g, 0.006 Mol) Thiophenol gelöst und mit 0.135 g (0.006 Mol) Natrium versetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels (Sdp. 135°) gibt man zum trockenen, farblosen Rückstand 2 g (0.006 Mol) der Bromverbindung und 50 ccm Tetrahydrofuran, wobei sofort Blaufärbung auftritt. Die Mischung wird 3/4 Stdn. unter Rühren und Rückflusskühlung erhitzt und die Lösung vom hellbraunen Niederschlag abfiltriert. Beim Einengen des Lösungsmittels erhält man ein gelbliches, kristallines Rohprodukt, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol farblos ist und von 103-104.5° unter Blaufärbung schmilzt. Misch-Schmp. mit VI 103-104.5°.

d) Thermische Zersetzung eines Thiochinoläthers (VI)

Eine Probe (ca. 0.3 g) von VI wird i.Vak. im Siliconbad erhitzt. Bei einer Badtemperatur von 104° färbt sich die

Substanz hellgrün und spaltet ein Gas ab. Bei 106° ist sie dunkelgrün; bei 108° ist sie blau und hat ausgegast. Da bei 135° Destillation der blauen Schmelze (oder erneute Gasabspaltung ?) eintritt, wird das Vakuum aufgehoben und die Substanz unter Stickstoff bis auf 170° weitererhitzt. Man lässt das rotbraune Zersetzungsprodukt unter Stickstoff erkalten und nimmt es in Methanol auf. Nach eintägigem Stehen im Kühlschrank kristallisieren farblose Nadeln vom Schmp.60° aus, die mit Diphenyldisulfid (Schmp.$_{Lit.}$ 61°) einen Misch-Schmp. von 60° zeigen. Beim Anfeuchten der Kristalle mit konz. Schwefelsäure tritt unter SO_2-Entwicklung die charakteristische blauviolette Farbe des Thianthrens auf[98].

2. Umsetzung mit 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd[61]

Herstellung des 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzoesäuremethylesters:

Eine durch Lösen und Dehydrieren von 1 g (0.0038 Mol) 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol in 50 ccm Äther bereitete Radikallösung wird unter Stickstoff mit 32 ccm (enthaltend 0.45 g, 0.0019 Mol) einer Lösung von 0.7 g 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd in 50 ccm Methanol versetzt. Die Mischung ist nach 1 Tag noch blau. Deshalb werden weitere 7 ccm (enthaltend 0.1 g) der Aldehydlösung zugefügt. Nach einigen Stunden ist die Lösung gelb. Sie wird in üblicher Weise wieder oxydiert und erneut mit 0.3 g des Aldehyds, gelöst in etwa 15 ccm Methanol, versetzt. Wegen eintretender Entmischung schüttelt man auf der Maschine. Nach mehreren Stunden ist die Lösung gelbbraun und scheidet rotbraune Kristallnadeln aus. Nach Abdestillieren der beiden Lösungsmittel hinterbleiben dunkelrote Nadeln vom Schmp. 236-238° und eine gelbe kristalline Substanz vom Schmp. 142-149°, in der 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol enthalten ist (Blaufärbung einer gelösten Probe

98) K.Fries u. W.Volk, Ber.dtsch.chem.Ges. 42, 1172 (1909).

beim Schütteln mit PbO_2). Die dunkelroten Nadeln schmelzen nach Umkristallisation aus Äthanol-Wasser von 241-243°.
3.3'-5.5'-Tetra-tert.-butyl-dipheno-chinon Schmp.$_{Lit.}$ 245-247°[62].

Aus der gelben Substanz erhält man nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 160-162.5°. Misch-Schmp. mit authent. 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzoesäure-methylester[64] 160.5-162.5°, (Schmp.$_{Lit.}$ 161-162.5°).
Ausbeute 390 mg (52 % d.Th.).

4.830 mg Subst.: 12.825 mg CO_2, 3.940 mg H_2O

$C_{16}H_{24}O_3$ (264.3) Ber. C 72.71 H 9.15
Gef. C 72.41 H 9.13

Molgewicht (nach Beckmann in Benzol): 253
88.2 mg Subst., 8.657 g Benzol, Δt 0.205°

Die Mutterlauge enthält 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol und unreine, gelbe Kristalle vom Schmp. 95-100°, die nicht weiter untersucht wurden.

3. Umsetzung mit Ascorbinsäure

Die Lösung von 1 g (0.0038 Mol) 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl-(1) in 50 ccm Benzol wird mit der Lösung von 0.34 g (0.0019 Mol) Ascorbinsäure in 25 ccm Methanol unter Stickstoff vereinigt. Nach einigen Minuten ist die Lösung grüngelb. Durch Wasserzusatz trennt sich die Benzolschicht ab. Nach Abdestillieren des Benzols erhält man als Rohprodukt gelbe Kristalle von 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol, die nach viermaligem Umkristallisieren aus Äthanol farblos sind und den Lit.-Schmp. von 131-132° besitzen[5].
Ausbeute 1 g (100 % d.Th.).

4. Umsetzung mit Phenylhydrazin

Zu einer Lösung von 2 g 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl-(1) in 100 ccm Äther lässt man unter Stickstoff die Lösung von 2 g frisch destilliertem Phenylhydrazin ($Sdp._{12}$: 110-115°) in 50 ccm Äther bis zur schlagartig auftretenden Gelbfärbung der Mischung zutropfen, wobei eine Gasentwicklung zubeobachten ist. Man oxydiert die Lösung wieder in üblicher Weise und setzt sie erneut mit der Phenylhydrazinlösung um. Das Oxydieren und Umsetzen wird noch mehrmals wiederholt.

Verbrauch an Phenylhydrazinlösung:

1.Ums.	5.4	ccm enthaltend	0.216	g	
2. "	4.1	ccm "	0.164	g	(76 % d.vorhergeh.Verbr.)
3. "	3.2	ccm "	0.128	g	(78 % " " ")
4. "	2.25	ccm "	0.09	g	(70 % " " ")
5. "	2.05	ccm "	0.082	g	(91 % " " ")
6. "	1.54	ccm "	0.0615	g	(75 % " " ")

Die Reaktionslösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterbleibt ein goldgelbes Öl, das sich als stickstofffrei erweist. Es kann nicht zum Kristallisieren gebracht werden.

Bei einem anderen Ansatz, der mit 5 g Radikal ausgeführt wurde, konnten aus dem öligen Rohprodukt nach längerem Digerieren mit Methanol etwa 50 mg gelbe Kristalle erhalten werden, die nach Umkristallisation aus Methanol von 127.5-129° unter Gasentwicklung schmelzen. Wie das Analysenergebnis und der IR-Spektrenvergleich zeigen, handelt es sich um (unreines) Bis-[1.3.5-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)-]-1-peroxyd ($Schmp._{Lit.}$ 147-148°) [5] als Nebenprodukt.

Zur volumetrischen Bestimmung des abgespaltenen Stickstoffs wird ein Azotometer an das Reaktionsgefäss angeschlossen und die Umsetzung von 1 g Radikal, gelöst in 50 ccm Benzol, mit einer benzolischen Phenylhydrazinlösung mehrmals wie beschrieben vorgenommen. Nach jeder Umsetzung wird die jeweilige Menge Stickstoff gemessen. Beim Stehen der Reaktionslösung

über Nacht (Umsetzung 2 u.3) spaltet sich eine weitere kleine Menge Stickstoff ab.

Stickstoffabspaltung:

Ums.	N_2 gef. ccm	Temp. °C	Druck Torr	N_2 red. ccm	N_2 ber. ccm	N_2 red. in % von N_2 ber.
1.	16.9	23	736	15.1	21.5	70
2.	13.7	22	737	12.3	16.1	76
	+ 2.3	18	737	+ 2.1		
				14.4	16.1	90
3.	10.8	22	737	9.7	12.1	80
	+ 3.8	18	737	+ 3.46		
				13.16	12.1	109

5. Umsetzung mit Diazomethan

Herstellung von Bis-[1.3.5-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)-yl-(1)-]-methan (s.Formel b, S.86):

Die Lösung von 2 g 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl-(1) in 100 ccm Äther wird mit einer ätherischen, aus 6 g Nitrosomethylharnstoff bereiteten Diazomethanlösung[94] unter Stickstoff vereinigt und im geschlossenen Gefäss im Dunkeln stehen gelassen. Nach 14 Stdn. ist die Lösung gelb. Der Äther wird abdestilliert, wobei eine grüngelbe Schmiere hinterbleibt, die in Äthanol gelöst wird. Beim Abkühlen in Methanol-Trokkeneis kristallisieren stickstofffreie, farblose Kristalle vom Schmp. 134-138° aus, die nach dreimaligem Umlösen aus Äther-Methanol oder Dioxan von 142-145° schmelzen. Beim Schmelzen tritt starke Gasentwicklung auf (Isobutylen, s.S.89). Die Schmelze sowie warme Lösungen des Stoffes sind blau. Ausbeute 450 mg (22 % d.Th.).

4.724 mg Subst.: 14.380 mg CO_2, 4.750 mg H_2O

$C_{37}H_{60}O_2$ (536.5) Ber. C 82.82 H 11.27
Gef. C 83.06 H 11.25

(Ber. für 1.2-Bis-[1.3.5-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)-yl-(1)-]-äthan (s.S.87) C 82.90 H 11.35)

Molgewicht (nach Beckmann in Benzol): 488
0.131 g Subst., 9.785 g Benzol, Δt 0.14°

L e b e n s l a u f

Am 26.Januar 1928 wurde ich in Tübingen als Sohn des Studienrats Dr.Eugen Schmidhuber und seiner Ehefrau Berta geb. Müller geboren.

Nach vier Jahren Grundschule trat ich 1938 in die Kepler-Oberschule Tübingen ein. Der Schulunterricht wurde im Januar 1944 durch meine Einberufung als Luftwaffenhelfer unterbrochen. Nach Wiedereröffnung der Schulen im Herbst 1945 besuchte ich die 8. Klasse und legte im Juni 1946 die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1946/47 begann ich an der Universität Tübingen zunächst als Gasthörer Naturwissenschaften und nach der Immatrikulation im Wintersemester 1947/48 Chemie zu studieren.

Im Mai 1952 legte ich die Diplomvorprüfung und nach Einschub eines Semesters Medizin im Juli 1955 die Diplomhauptprüfung ab. Danach war ich mit der Durchführung der Diplom- und Doktorarbeit unter der Leitung von Herrn Prof.Dr.Eugen Müller beschäftigt und mit den Aufgaben des Bibliotheksassistenten betraut.

Seit Juni 1959 bin ich mit Hannelore geb. Lichtendahl verheiratet.